

I. *Ueber die Natur derjenigen Bestandtheile der Erdatmosphäre, durch welche die Lichtreflexion in derselben bewirkt wird; von R. Clausius.*

Es ist eine bekannte Eigenschaft unserer Atmosphäre, daß sie nicht absolut durchsichtig ist, sondern das Licht bedeutend schwächt, und daher z. B. die Sonne an der Erdoberfläche weniger hell erscheinen läßt, als ein Beobachter ausserhalb der Atmosphäre dieselbe sehen würde. Diese Schwächung wird, wenigstens grofsentheils, durch eine überall in der Atmosphäre stattfindende Reflexion bewirkt, was man aus der Menge des reflectirten Lichtes, welches die Atmosphäre der Erdoberfläche zusendet, schliessen kann; denn daß das Licht, mit dem das Himmelsgewölbe uns leuchtet, wirklich *reflectirtes* seyn muß, ist schon an sich ziemlich klar, und wird noch durch die in neuerer Zeit an demselben entdeckte Polarisation bis zur Gewifsheit bestätigt.

Dabei bleibt nun aber noch die Frage nach der eigentlichen Ursache dieser im Innern der Atmosphäre vorgehenden Reflexion, und die Beantwortung derselben würde von doppeltem Interesse seyn. Einerseits nämlich muß den theoretischen Untersuchungen, welche man etwa über die Stärke und Art der Reflexion anstellen will, die Kenntniß ihrer Ursache zu Grunde liegen <sup>1)</sup>, andererseits würde diese Kenntniß auch bei manchen sonstigen Betrachtungen über die Atmosphäre von Nutzen seyn, und namentlich einen wis-

1) In zwei früheren Abhandlungen (Crelle's Journ. B. 34 und 36, und im Auszuge diese Annalen Bd. 72), in welchen ich versucht habe, diese Erscheinungen einer mathematischen Rechnung zu unterwerfen, habe ich die Ansicht, welche hier näher begründet werden soll, vorläufig als Hypothese aufgestellt.

senschaftlichen Zusammenhang zwischen ihren optischen und meteorologischen Erscheinungen begründen.

Es sind über diesen Gegenstand, welcher auch nahe mit der blauen Farbe des Himmels und der Morgen- und Abendröthe zusammenhängt, von vielen Physikern mannigfache Vermuthungen ausgesprochen, doch wurde keine derselben hinlänglich begründet, um allgemeine Anerkennung zu finden, und es herrschen daher noch jetzt sehr verschiedene und unbestimmte Ansichten darüber. So sehr es demnach auch scheinen möchte, als ob eine Entscheidung dieser Frage nach dem bisherigen Zustande der Wissenschaft nicht möglich wäre, und dazu vielmehr erst wesentlich neue Beobachtungen erwartet werden müßten, so glaube ich dennoch, daß man schon aus den allgemein bekannten Thatfachen Schlüsse ziehen kann, welche zu einer ganz bestimmten Annahme führen, und dieselbe als die fast einzig mögliche hinstellen. Diese Schlüsse bilden den Zweck der nachfolgenden Betrachtungen.

Zunächst ist klar, daß nicht etwa die verschiedenen Luftschichten wegen des Unterschiedes in ihrer Dichtigkeit diese Reflexion bewirken. Da nämlich die Gränzflächen solcher Schichten, sofern man sich dieselben als bestimmt gesondert denkt, nahe unter sich und mit der Erdoberfläche parallel sind, so könnten diese Flächen das Sonnenlicht nur nach bestimmten Richtungen reflectiren, welche sogar die Erdoberfläche niemals treffen würden, so daß der Himmel durchaus dunkel erscheinen müßte. Aus dem wirklich stattfindenden Umstande, daß man an jedem Punkte der Erdoberfläche aus allen Richtungen her Licht empfängt, kann man vielmehr sogleich schließen, daß überall in der Atmosphäre reflectirende Flächen von allen möglichen Richtungen vorkommen. Man muß sich also durch die ganze Atmosphäre unzählige Massen zerstreut denken, deren Dichtigkeit von der der Umgebung abweicht, und an deren Gränzflächen daher die Reflexion vor sich geht.

Ob diese Massen fremde, in der Atmosphäre schwebende Körperchen sind, oder ob sie die Bestandtheile der

Atmosphäre selbst bilden, bleibe vorläufig dahingestellt; nur Eine Frage muß sogleich aufgeworfen und beantwortet werden, nämlich: ob diese Massen durchsichtig oder undurchsichtig sind. In letzterer Beziehung könnte man vielleicht als möglich anführen, daß kleine undurchsichtige, aber an ihrer Oberfläche stark reflectirende Körperchen wie ein Staub in der Atmosphäre schwebten, und obwohl sie ihrer Kleinheit wegen einzeln nicht wahrnehmbar seyn, doch durch ihre Menge die Atmosphäre bedeutend trüben, und eine merkliche Reflexion hervorbringen könnten. Gegen eine solche Annahme läßt sich aber so Vieles einwenden, und es ist von vorne herein so unwahrscheinlich und unerklärlich, daß dergleichen Massen, die sich wenigstens in optischer Beziehung wie polirte Metalle verhielten, in der Atmosphäre, und zwar in allen Regionen ziemlich gleichmäßig, vertheilt seyn sollten, daß man davon wohl ohne Weiteres absehen kann. Ja man kann vielleicht noch bestimmter sagen, daß von *fremden* Körpern wohl nur das Wasser, als Niederschlag aus den Dünsten, in hinreichender Menge in der Luft vorhanden seyn kann, um eine so bedeutende Reflexion zu bewirken.

Nimmt man demnach an, daß die Massen, welche die Reflexion in der Atmosphäre verursachen, *durchsichtig* seyn, so ist damit ein wichtiger Ausgangspunkt für die Betrachtungen gewonnen. Alsdann wird nämlich von jedem Strahle, der eine solche Masse trifft, ein Theil an der Vorder- und Hinterfläche reflectirt, ein anderer aber hindurchgelassen, und dieser wird bei seinem Ein- und Austritt gebrochen, wenn er nicht zufällig senkrecht auf die Flächen fällt. Im Allgemeinen muß man also annehmen, daß die Strahlen, welche eine solche Masse durchdrungen haben, nicht mehr ihre ursprüngliche Richtung verfolgen, sondern mehr oder weniger aus derselben abgelenkt sind, und dadurch müßte in dem ganzen, durch die Atmosphäre gehenden Lichte eine Zerstreuung eintreten, die sich der Beobachtung nicht entziehen könnte. Nun ist es aber, wenn man von einzelnen besonderen Erscheinungen, wie die astronomische Strahlen-

brechung, deren Gründe hinlänglich erklärt sind, absieht, bekannt, daß sich das Licht durch die Atmosphäre geradlinig fortpflanzt, denn nur dadurch ist es möglich, daß wir die Gegenstände genau und am richtigen Orte sehen. Es kommt also darauf an, zu untersuchen, ob und unter welchen Umständen sich die mit der Reflexion nothwendig verbundene Brechung mit dieser bekannten Thatsache in Einklang bringen läßt.

Es möge hier die Annahme, auf welche oben hingedeutet wurde, gleich näher bezeichnet werden, um vorläufig nachzuweisen, daß durch sie jener Einklang vollständig hergestellt wird: daß sie also *zulässig* ist. Die weiteren Untersuchungen müssen dann allgemeiner geführt werden, und wenn sich dabei ergibt, daß alle übrigen Annahmen unmöglich, d. h. mit der geradlinigen Fortpflanzung des Lichtes unvereinbar sind, so folgt daraus auch die *Nothwendigkeit* der ersten Annahme.

Denkt man sich nämlich die Gestalt der Massen von der Art, daß für jeden Lichtstrahl, welcher eine derselben durchdringt, die Vorderfläche an der Stelle des Eintritts und die Hinterfläche an der Stelle des Austritts parallel sind, so wird der Strahl jedesmal in die Richtung, aus welcher er durch die erste Brechung abgelenkt wurde, durch die zweite wieder zurückgebracht. Während also die beiden Reflexionen an der Vorder- und Hinterfläche sich addiren, heben sich die Brechungen auf, und der hindurch gelassene Theil des Lichtes setzt seinen Weg in unveränderter Richtung fort. Damit nun diese Bedingung erfüllt werde, müßte man annehmen, alle reflectirenden Körperchen hätten die Gestalt von möglichst dünnen Platten mit parallelen Gränzflächen. Zwar könnte eine solche Annahme auf den ersten Blick etwas gezwungen erscheinen, doch bei näherer Betrachtung der Umstände sieht man, daß sich dergleichen Körper in der Atmosphäre ganz natürlich und von selbst darbieten. Indem sich nämlich durch den Niederschlag der Dünste Wasserbläschen bilden, die dann in



der Luft schwebend bleiben, so liegt es nahe, anzunehmen, daß selbst bei heiterem Wetter noch einige, wenn auch nur sehr feine Bläschen vorhanden sind. Ein solches Bläschen besteht aus einem in sich zusammenhängenden Wasserhäutchen, welches von zwei parallelen Kugelflächen begrenzt wird, und erfüllt also die obige Bedingung um so vollkommener, je feiner es ist. Somit wird die geradlinige Fortpflanzung des Lichts durch feine Wasserbläschen fast gar nicht gestört, während die Reflexion bedeutend ist, da jeder Strahl bei Durchdringung eines derselben vier Gränzflächen trifft, so daß eine verhältnißmäfsig nur geringe Menge schon hinreichen würde, um die ganze in der Atmosphäre stattfindende Reflexion zu bewirken. — Die erwähnte Annahme, besteht also darin, *daß die Reflexion in der Atmosphäre durch Wasserbläschen verursacht werde*, und sie hat sich zunächst in soweit bewährt, daß sie eine genügende Erklärung jener Erscheinungen darbietet.

Wir wenden uns nun zu der allgemeineren Betrachtung von Massen, deren Gränzflächen nicht parallel, sondern irgendwie gegen einander geneigt sind, um die von denselben bewirkte Lichtzerstreuung zu bestimmen und mit der Wirklichkeit zu vergleichen.

Man kann bei solchen Massen entweder annehmen, daß alle möglichen Neigungen ohne Unterschied vorkommen, oder daß bestimmte Neigungen nach irgend welchen Gesetzen vorwalten. Der letztere Fall würde natürlich auch eigenthümliche Lichterscheinungen am Himmel zur Folge haben, wie sich z. B. aus der Annahme von Eiskrystallen, deren Neigungswinkel in überwiegender Mehrheit die Gröfse von  $60^\circ$  haben, die Erscheinungen der Höfe und Nebensonnen erklären lassen. Es würde indessen überflüssig seyn, auf dergleichen besondere Fälle hier näher einzugehen; vielmehr wird deren Unmöglichkeit ebenfalls einleuchten, wenn man die erstere Annahme, daß alle möglichen Neigungswinkel vorkommen, vollständig untersucht hat. Diese wollen wir daher beibehalten, und um jede besondere Annahme

auszuschließen, feststellen: *dafs die Gestalt der reflectirenden Massen und daher auch die Lage ihrer Gränzflächen ganz willkürlich und dem Zufall unterworfen sey.*

Was nun aber die Wirkungen von einer grofsen Anzahl ganz willkürlich geformter Körper betrifft, so lassen sie sich nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit auf die von ebenso vielen *Kugeln* von entsprechender Gröfse zurückführen. Betrachtet man nämlich zuerst die Vorderflächen, wo die Strahlen eintreten, so mufs man bei den willkürlichen Körpern der Wahrscheinlichkeit nach annehmen, dafs Flächen von allen möglichen Richtungen in gleichem Verhältnisse vorkommen. Dasselbe gilt bei den Kugeln schon für jede einzeln, denn das ist eben das Wesen der Kugelfläche, dafs ihre Krümmung überall gleich stark ist, und somit die Flächen-Elemente, welche den verschiedenen Richtungen angehören, dieselbe Gröfse haben. — In Bezug auf die Hinterflächen tritt dagegen ein Unterschied ein. Bei den willkürlichen Körpern ist die Richtung derselben, unabhängig von der der Vorderflächen, wiederum ganz zufällig. Statt dessen hat bei der Kugel die Hinterfläche an der Stelle, wo sie von dem eingedrungenen Strahle getroffen wird, gegen diesen dieselbe Lage, wie die Vorderfläche, da jede Sehne in der Kugel die Oberfläche unter zwei gleichen Neigungswinkeln trifft. Es fragt sich demnach, welchen Einflufs diese besondere Eigenschaft der Kugel auf die Gesamttreflexion und Gesamtzerstreuung ausübt.

Bei der Reflexion ist dieser Einflufs nicht wesentlich. Ist nämlich die an den Vorderflächen reflectirte Lichtmenge bei Kugeln im Ganzen ebenso grofs, wie bei willkürlichen Körpern, so kann man dasselbe auch bei der zweiten Reflexion an den Hinterflächen, und ebenso bei der dritten, vierten u. s. w., welche noch im Innern der Körper vorgehen, jede für sich betrachtet, annehmen; wenigstens, sofern man von der Schwächung, welche der Strahl schon durch die vorhergehenden Reflexionen erlitten hat, absieht. Da nun alle diese reflectirten Lichtmengen einfach addirt werden müssen, so folgt daraus, dafs auch die

ganze Lichtmenge, welche von einer großen Anzahl willkürlicher Körper reflectirt wird, nahe gleich derjenigen ist, welche von derselben Anzahl Kugeln von entsprechender Größe reflectirt werden würde.

Anders bei der Brechung. Hier tritt noch der wesentliche Umstand hinzu, daß bei der Kugel die zweite Brechung bei jedem Strahle genau in demselben Sinne weiter geht, in welchem die erste geschehen ist, während bei willkürlichen Körpern die zweite Brechungsebene eine beliebige Lage gegen die erste haben kann. Dieser Unterschied läßt sich jedoch auf bestimmte Zahlenverhältnisse zurückführen. Denkt man sich z. B. die beiden einzelnen Ablenkungen klein genug, um den Winkel für den Sinus setzen zu können, so überzeugt man sich leicht, daß der Durchschnittswerth der doppelten Ablenkung bei der Kugel sich zu dem bei willkürlichen Körpern wie  $2:\sqrt{2}$  verhält, und wenn die Ablenkungswinkel nicht so klein sind, so tritt ein anderes ähnliches Verhältniß ein.

Wenn man diesen bei der Brechung stattfindenden Unterschied berücksichtigt, so braucht man nur die Wirkungen von kugelförmigen Körpern zu betrachten, ohne dadurch eine beschränkende Annahme über die wahre Gestalt der vorhandenen Körper zu machen, und es ist somit nicht einmal nöthig, den Umstand, daß in vielen Fällen, wo sich einzelne Massen frei aus anderen absondern, die Kugelform auch in der That die wahrscheinlichste ist, in Anschlag zu bringen.

Es sey demnach im Folgenden angenommen, daß die Lichtreflexion in der Atmosphäre dadurch bewirkt werde, daß in derselben viele durchsichtige kugelförmige Körper schweben. Alsdann läßt sich die mit der Reflexion verbundene Brechung und Zerstreuung genau berechnen.

Bei diesen Betrachtungen macht es nun einen wesentlichen Unterschied, ob man die Brechkraft der Kugeln gegen das umgebende Mittel als einigermaßen bedeutend, oder ob man sie als sehr geringe, d. h. das Brechungsverhältniß als sehr nahe  $= 1$  annimmt. Im ersteren Falle läßt

sich schon durch eine blofse Ueberschlags-Rechnung zeigen, dafs dadurch Erscheinungen bedingt werden, die soweit von der Wirklichkeit abweichen, dafs man diese Annahme sogleich völlig verwerfen mufs; während dagegen der letztere Fall eine etwas nähere Untersuchung fordert.

Um den ersteren Fall abzumachen, wollen wir z. B. annehmen, es befänden sich in der Atmosphäre solide *Wasserkugeln*, so dafs wir es mit dem Brechungsverhältnisse 1,333 <sup>1)</sup> zu thun haben. Mit Hülfe dieses Werthes und der Fresnel'schen Reflexionsformeln, kann man berechnen, wieviel von dem Lichte, welches, etwa von der Sonne kommend, auf solche Kugel fällt, von dieser an der Vorder- und Hinterfläche reflectirt wird. Man findet dabei den Werth 0,12, wenn man die auffallende Lichtmenge mit 1 bezeichnet. Nun haben schon früher Bouguer und Lambert Versuche darüber angestellt, wieviel das Licht bei heiterem Wetter auf seinem Wege durch die Atmosphäre an Intensität verliert. Wenn man die Lichtstärke, mit welcher die Sonne ausserhalb der Atmosphäre erscheinen würde = 1 setzt und man denkt sich nun die Sonne im Zenith stehend, so dafs die Strahlen die Atmosphäre gerade senkrecht durchlaufen, so ist die Intensität, mit der das Licht an der Erdoberfläche anlangt,

nach Bouguer = 0,81,

nach Lambert = 0,59,

und es sey statt dieser sehr von einander abweichenden Zahlen der Mittelwerth 0,75 genommen, so dafs also der Verlust, den das Licht erlitten hat, = 0,25 ist. Soll nun dieser Verlust durch Reflexion an Wasserkugeln bewirkt seyn, so ergiebt sich durch Vergleichung mit der oben angeführten Zahl 0,12, dafs so viele derselben vorhanden seyn müssen, dafs auf dem Wege senkrecht durch die Atmosphäre jeder Strahl durchschnittlich ihrer zwei trifft. Daraus folgt sogleich weiter, dafs, wenn die Sonne nicht im Zenith, sondern etwa im Horizonte stünde, wo der Weg des Lichtes durch die Atmosphäre 35 mal gröfser ist, dann

1) Nach Becquerel und Cahours.

jeder Strahl durchschnittlich 70 Wasserkugeln durchdringen müßte.

Bei der Schätzung der durch diese Kugeln bewirkten Lichtzerstreuung wollen wir den Weg des Lichtes in der Atmosphäre nur als so groß betrachten, daß jeder Strahl durchschnittlich Eine Kugel treffe.

Um die Untersuchung zu vereinfachen, sey vorläufig noch bestimmter angenommen, daß jeder Strahl auf seinem Wege nicht nur *durchschnittlich*, sondern *genau* Eine Kugel treffe. Dann muß das gesammte Licht nach Durchlaufung dieses Weges gerade so zerstreut seyn, wie jeder Theil, der eine einzelne Kugel durchdrungen hat, für sich betrachtet. Diese Zerstreuung läßt sich mittelst des gewöhnlichen Brechungsgesetzes leicht bestimmen, wenn man die Fresnel'schen Reflexionsformeln zu Hülfe nimmt, um das reflectirte Licht in Abzug zu bringen. Das Lichtbündel nämlich, welches parallel auf die Kugel auffällt, wird nach Durchdringung derselben nahe in Kegelform auseinandergehen, aber so, daß die Intensität des Lichtes in der Axe des Kegels, welche die Fortsetzung der Richtung der ankommenden Strahlen bildet, am stärksten ist, und um so mehr abnimmt, je weiter das Licht von dieser ursprünglichen Richtung abgelenkt ist. Bezeichnet man die Intensität in der Axe mit 1, so erhält man für die Intensitäten ( $J$ ), welche den verschiedenen Ablenkungswinkeln ( $\gamma$ ) entsprechen, die folgenden Zahlen:

$\gamma$	0	5°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$J$	1	0,98	0,83	0,54	0,28	0,14	0,06	0,03

Man würde also unter den gemachten Voraussetzungen statt im Zenith die scharf begrenzte Sonnenscheibe auf einem verhältnißmäßig dunkeln Hintergrunde zu erblicken, einen großen hellen Raum zu sehen glauben, welcher sich vom Zenith mit sehr allmählig abnehmender Helle bis über 60° herab erstreckte.

Nun müssen wir noch die vorher gemachte Beschränkung, daß jeder Strahl auf seinem Wege *genau* Eine Kugel treffe, fallen lassen und untersuchen, wie sich das Resultat

ändert, wenn wir Eins nur als Durchschnittszahl festhalten. Es wird also angenommen, die Anzahl der vorhandenen Kugeln reiche gerade aus, um dem Lichte, falls man sie auf die gehörige Weise anordnen könnte, den Weg so zu versperren, daß jeder Strahl genau Eine derselben durchdringen müßte; diese Kugeln seyen aber ohne bestimmte Ordnung willkürlich durch die Atmosphäre zerstreut. Dann würden natürlich viele Strahlen ganz frei passiren und andere dafür mehr als Eine Kugel treffen, und es kann nach den Grundsätzen der Wahrscheinlichkeit bestimmt werden, wie sich die Theile des gesammten Lichts, welche *keine, eine, zwei, drei* u. s. w. Kugeln trafen, zu einander verhalten müßten. Sey nämlich  $A$  die ganze zu betrachtende Lichtmenge, und  $e$  die Basis der natürlichen Logarithmen, also:

$$e = 1 + \frac{1}{1} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \dots = 2,71828 \dots$$

so erhält man folgende Werthe:

Lichtmenge, welche keine Kugel trifft	$= \frac{A}{e}$	$= A.0,3679$	} (1)
— — — — — eine — — —	$= \frac{A}{e} \cdot \frac{1}{1}$	$= A.0,3679$	
— — — — — zwei — — —	$= \frac{A}{e} \cdot \frac{1}{2!}$	$= A.0,1839$	
— — — — — drei — — —	$= \frac{A}{e} \cdot \frac{1}{3!}$	$= A.0,0613$	

u. s. w.

Demnach würde von dem ganzen von der Sonne kommenden Lichte etwas über ein Drittel allerdings seinen Parallelismus beibehalten, dagegen ein zweiter ebenso großer Antheil die oben angegebene, und das übrige Licht noch größere Zerstreuungen erleiden.

Solche Zerstreuung findet in der Wirklichkeit durchaus nicht statt, und doch ist dieselbe noch viel zu klein berechnet, da wir von dem kleinstmöglichen Wege des Lichtes nur die Hälfte genommen haben. Man sieht also, daß die Annahme, als werde die Lichtreflexion in der Atmosphäre durch solide Wasserkugeln bewirkt, gänzlich verworfen werden muß.

Denkt man sich nun statt des Wassers eine Masse von geringerer Brechkraft, indem man dafür die Anzahl der Körper vermehrt, so erhält man freilich bei derselben Gesamtreflexion doch eine schwächere Zerstreuung als vorher. So lange man indessen die Brechkraft noch als einigermaßen erheblich voraussetzt, kann man sich immer noch durch Anwendung der vorigen Betrachtungen von der Unrichtigkeit überzeugen, und es bleibt also nur noch der letzte der oben angeführten Fälle näher zu untersuchen, wenn nämlich *das Brechungsverhältniß der Massen gegen das umgebende Mittel als sehr nahe gleich 1 angenommen wird.*

Man könnte sich in dieser Beziehung, indem man den Grund der Reflexion nicht in fremden Körpern, sondern in der Constitution der Luft selbst suchte, etwa vorstellen, daß dieselbe aus einzelnen, durch leere Räume von einander getrennten Massen bestehe, so daß ein Lichtstrahl abwechselnd aus dem Leeren in materielle Massen und umgekehrt übergehen müsse. Oder man könnte glauben, daß die Mischung von Stickstoff und Sauerstoff, so innig sie auch erscheine, doch nicht vollkommen genug sey, um eine homogene Masse zu bilden, sondern vielmehr ein fortwährender Uebergang aus Sauerstoff in Stickstoff und umgekehrt stattfinde. Jeder solcher Uebergang würde bei der geringen Verschiedenheit zwischen den Brechungscoefficienten von Stickstoff und Sauerstoff, nur eine sehr schwache Reflexion bewirken, aber durch die unzählige Wiederholung dieses Processes könnte die Totalreflexion in der Atmosphäre dennoch die wirklich beobachtete Gröfse erreichen.

Wir wollen nun, ohne auf die Wahrscheinlichkeit irgend einer solchen besonderen Annahme einzugehen, nur an der Bedingung festhalten, daß die reflectirenden Massen eine sehr geringe Brechkraft haben.

Um die durch diese Massen bewirkte Zerstreuung zu untersuchen, ist es zunächst nöthig, für die reflectirende und zerstreuende Kraft der Atmosphäre bestimmte Ausdrücke zu gewinnen. Diese Ausdrücke werden sehr vereinfacht, wenn man annimmt, daß gleiche dicke Luftschichten in allen Regionen der Atmosphäre auch gleiche Wirkungen auf das



Licht hervorbringen. Das ist nun zwar in der That nicht der Fall, weil die Luft oben dünner ist, als unten; man kann sich aber die Atmosphäre so zusammengedrückt denken, daß sie überall dieselbe Dichtigkeit habe, wie an der Erdoberfläche, und wenn man dann auch die reflectirende und zerstreuende Kraft als überall gleich stark betrachtet, so lassen sich beide durch einfache Constante ausdrücken.

Indem ein ursprünglich paralleles Lichtbündel die Atmosphäre durchdringt, wird es allmählig immer mehr geschwächt, und breitet sich zugleich immer weiter kegelförmig aus. Beide Wirkungen geschehen eigentlich sprungweise an den Vorder- und Hinterflächen der einzelnen Massen. Da aber jede Masse nach der Voraussetzung nur einen sehr geringen Einfluß übt, und die Wirkungen erst durch die häufige Wiederholung bedeutend werden, so kann man sie auch als *stetig* mit der Länge des Weges wachsend ansehen, wodurch man den Vortheil gewinnt, die Differentialrechnung anwenden zu können.

Sey also  $ds$  ein Wegelement, und die Intensität des Lichtes zu Anfang desselben  $= J$ , so kann der Verlust an Intensität, den das Licht auf dieser Strecke  $ds$  erleidet, mit

$J \cdot h \cdot ds$  bezeichnet werden, und dann ist  $h$  die Constante, welche die reflectirende Kraft der Atmosphäre angiebt.

Die Bestimmung der zweiten Constanten erfordert eine etwas weitläufigere Auseinandersetzung. Mittelst jedes Strahles, welcher durch die Atmosphäre herabkommend unser Auge trifft, erscheint uns ein Punkt des Himmelsgewölbes als hell, und man kann daher die Richtung des Strahles durch den Punkt am Himmelsgewölbe, von welchem er herzukommen scheint, und seine Intensität durch die Helle, welche jener Punkt durch ihn erlangt, bestimmen. Um die verschiedenen Punkte an dem als Halbkugel gedachten Himmelsgewölbe näher bezeichnen zu können, lege man durch irgend einen derselben  $A$  (Fig. 1, Taf. I.) zwei gegen einander senkrechte größte Kreise  $AX$  und  $AY$ . Indem man diese wegen der Kleinheit der Bogen, um die es sich hier

handelt, als gerade Linien betrachtet, kann man sie wie rechtwinklige Coordinaten in der Ebene anwenden.

Nun denke man sich selbst an irgend einem Beobachtungsorte innerhalb der Atmosphäre befindlich und betrachte von dort aus den Theil des Himmels in der Nähe von  $A$ . Dieser möge an seinen verschiedenen Punkten verschieden hell erscheinen, aber nicht so plötzliche Wechsel darbieten, wie ein Stern auf dem dunkelblauen Hintergrunde, sondern ein allmähliges Ab- und Zunehmen der Helle von einem Punkte zum andern. Für den vorliegenden Zweck sey noch bestimmter festgestellt, dafs die Helle ( $v$ ) in allen mit  $AY$  parallelen Graden, wie  $CD$ , durchweg gleich sey, dagegen mit wachsendem  $x$  nach der Gleichung

$$v = a - x \dots \dots \dots (2)$$

abnehme, wo  $a$  constant seyn soll.

Denkt man sich darauf seinen Standpunkt in der Atmosphäre eine Strecke abwärts verlegt, und betrachtet von hier aus wieder den Himmel, so wird dieser nicht mehr so erscheinen, wie vorher, indem das Licht auf seinem Wege vom ersten zum zweiten Standpunkte eine gewisse Zerstreuung erlitten hat. Dadurch scheinen die Strahlen von anderen Punkten herzukommen, so dafs die Leuchtkraft am Himmel anders vertheilt ist. Da nun vorher die Räume links von  $CD$  sämmtlich eine stärkere Leuchtkraft besaßen, als diejenigen rechts, so wird bei der Zerstreuung, welche immer auf Ausgleichung der Differenzen hinwirkt, ein Theil der Leuchtkraft von der linken Seite über  $CD$  nach der rechten getreten seyn, und zwar in allen Punkten von  $CD$  gleich viel, weil die Helle in Bezug auf  $y$  constant ist. Man kann also die zerstreue Kraft der Atmosphäre dadurch ausdrücken, dafs man angiebt, wieviel Leuchtkraft am Himmel durch ein Element  $EF = dy$  der Linie  $CD$  von links nach rechts getreten ist, während die Strahlen in der Atmosphäre das Wegelement  $ds$  durchlaufen haben. Wird diese Gröfse mit

$$k \, dy \, ds$$

bezeichnet, so ist  $k$  die gesuchte zweite Constante.

Mit Hülfe dieser Constanten  $h$  und  $k$  kann man nun die Differentialgleichung bilden, durch welche die veränderliche Vertheilung der Leuchtkraft am Himmel bestimmt wird. Man betrachte dazu den Punkt  $M$  (Fig. 1, Taf. I.) am Himmel, dessen Coordinaten  $x$  und  $y$  seyen, und nehme dort das Element  $MN M'N' = dx dy$ . Die Helle, mit der dieses Element von irgend einem Beobachtungsorte in der Atmosphäre aus gesehen wird, sey  $v$ . Nimmt man nun den Beobachtungsort um die Strecke  $ds$  in der Richtung der ankommenden Strahlen weiter zurück, so erscheint hier das Element nicht mehr mit der Helle  $v$ , sondern hat dieselbe sowohl durch Reflexion, als auch durch Zerstreuung geändert. Durch die erstere ist von der Leuchtkraft  $v dx dy$  auf dem Wege  $ds$  der Theil

$$h \cdot v dx dy ds \dots \dots \dots (1)$$

verloren gegangen. Um die Wirkung der letzteren zu beurtheilen, muß zunächst bemerkt werden, daß der obige Ausdruck  $h dy ds$ , welcher unter der Annahme einer bestimmten, durch die Gleichung (2) ausgedrückten Vertheilung der Leuchtkraft am Himmel aufgestellt wurde, leicht so geändert werden kann, daß er mit derselben Bedeutung auch für jede andere Vertheilung der Leuchtkraft gilt.

Nach Gleichung (2) ist nämlich  $\frac{dv}{dx} = -1$ , und es leuchtet ohne Weiteres ein, daß man, um jene Verallgemeinerung auszuführen, nur  $\frac{dv}{dx}$  an die Stelle von  $-1$  zu setzen braucht. Die durch ein Element  $dy$  hindurchtretende Leuchtkraft ist also:

$$-k \frac{dv}{dx} dy ds.$$

Wendet man dieses auf die im Flächenelemente  $MN M'N'$  vorgegangene Veränderung an, so ist, während die Strahlen den Weg  $ds$  durchlaufen haben, über die Gränzlinie  $MM'$  die Leuchtkraft  $-k \frac{dv}{dx} dy ds$  in das Element eingetreten,

dagegen über  $NN'$  die Leuchtkraft:

$$-k \left( \frac{dv}{dx} + \frac{d^2v}{dx^2} dx \right) dy ds$$

ausgetreten, so daß der Ueberschuß, den das Element dabei gewonnen hat, ist:

$$k \frac{d^2v}{dx^2} dx dy ds \quad \dots \quad (II)$$

Ebenso muß man die beiden anderen Gränzlinien  $MN$  und  $M'N'$  behandeln, und erhält dabei als Gewinn des Elements:

$$k \frac{d^2v}{dy^2} dx dy ds \quad \dots \quad (III)$$

Da nun der ganze Zuwachs an Leuchtkraft, den das Element dadurch erlangt hat, daß die Strahlen den Weg  $ds$  durchlaufen haben, durch  $\frac{dv}{ds} dx dy ds$  ausgedrückt werden

muß, so erhält man durch Zusammenfassung von (I), (II) und (III):

$$\frac{dv}{ds} dx dy ds = -h v dx dy ds + k \frac{d^2v}{dx^2} dx dy ds + k \frac{d^2v}{dy^2} dx dy ds$$

woraus sich die gesuchte partielle Differentialgleichung:

$$\frac{dv}{ds} - k \left( \frac{d^2v}{dx^2} + \frac{d^2v}{dy^2} \right) + h v = 0 \quad \dots \quad (3)$$

ergiebt. Diese läßt sich noch durch eine leichte Substitution vereinfachen. Setzt man nämlich:

$$v = u \cdot e^{-hs} \quad \dots \quad (4)$$

so geht sie über in:

$$\frac{du}{ds} - k \left( \frac{d^2u}{dx^2} + \frac{d^2u}{dy^2} \right) = 0 \quad \dots \quad (5)$$

Da diese Gleichung mit der vorigen ganz übereinstimmt, außer daß das letzte Glied fehlt, so sieht man, daß  $u$  die Helle ist, welche man für den Punkt  $M$  erhält, nachdem die Strahlen den Weg  $s$  in der Atmosphäre durchlaufen haben, wenn man von der Reflexion ganz absieht, und nur die Zerstreuung berücksichtigt. Um dann aus dieser GröÙe  $u$

die wahre Helle  $v$  zu finden, braucht man sie nur mit  $e^{-hs}$  zu multipliciren.

Die Gleichung (5) muß nun integrirt werden, und zwar muß der Ausdruck, welchen man sucht, so beschaffen seyn, daß er nicht nur der Differentialgleichung (5) genügt, sondern auch für  $s=0$  gerade den Zustand darstellt, welchen der Himmel einem Beobachter außerhalb der Atmosphäre zeigen würde. Die erste Bedingung wird erfüllt durch jeden Ausdruck und durch jede Summe von Ausdrücken von der Form:

$$u = \frac{A}{s} e^{-\frac{(x-\alpha)^2 + (y-\beta)^2}{4ks}} \dots \dots \dots (6)$$

wo  $A, \alpha, \beta$  willkürliche Constante sind. Was die zweite Bedingung betrifft, so soll der Ausdruck, welcher ihr ganz allgemein genügt, hier nur kurz angeführt werden, da für den vorliegenden Zweck die Betrachtung eines besonderen Falles ausreicht. Sey nämlich  $u = F(x, y)$  die Gleichung, welche die ursprüngliche Vertheilung der Leuchtkraft am Himmel bezeichnet, so ist, wie Fourier in seiner Wärmetheorie gezeigt hat:

$$u = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha d\beta F(\alpha, \beta) \frac{1}{4ks} e^{-\frac{(x-\alpha)^2 + (y-\beta)^2}{4ks}} \dots \dots (7)$$

ein Ausdruck, welcher der Differentialgleichung (5) genügt, und zugleich für  $s=0$  in  $u = F(x, y)$  übergeht.

Als besonderen Fall, auf dessen Betrachtung wir näher eingehen müssen, wollen wir den Anblick eines einzeln stehenden Fixsternes wählen. Außerhalb der Atmosphäre würde also ein gewisses Stück des Himmels sonst durchaus dunkel erscheinen, und nur ein darauf befindlicher, sehr kleiner, kreisförmiger Raum mit bedeutender Helle leuchten. Sey der Radius des kleinen Kreises  $= \rho$ , also der von dem Sterne am Himmel eingenommene Raum  $= \rho^2 \pi$ , und bezeichnen wir ferner die Helle dieses Raumes mit  $t$ , so wird die ganze Leuchtkraft ( $\lambda$ ) des Sternes ausgedrückt durch:

$$\lambda = \rho^2 \pi t \dots \dots \dots (8)$$

Der

Der Raum  $\rho^2 \pi$  ist nun aber bei allen Fixsternen so klein, daß uns dieselben als Punkte erscheinen. Genau genommen, darf man zwar dessen ungeachtet nicht  $\rho = 0$  setzen, weil man sonst in der vorigen Gleichung, um für  $\gamma$  einen von Null verschiedenen Werth zu erhalten,  $t = \infty$  annehmen müßte, aber in der Rechnung kann man  $\rho$  gegen alle Entfernungen, die sich noch beobachten lassen, vernachlässigen. Wir nehmen also an, der Stern sey, ausserhalb der Atmosphäre betrachtet, ein heller Punkt mit der Leuchtkraft  $\lambda$ , und es fragt sich: wie muß er erscheinen, nachdem die Strahlen die Atmosphäre durchlaufen haben.

Dazu gehen wir auf die Gleichung (6)

$$u = \frac{A}{s} \cdot e^{-\frac{(x-\alpha)^2 + (y-\beta)^2}{4ks}}$$

zurück. Nimmt man darin den Ort des Sternes als Anfangspunkt der Coordinaten, so muß, wenn  $s = 0$  gesetzt wird,  $u$  für alle Werthe von  $x$  und  $y$ , ausser Null, verschwinden. Da aber für  $x = \alpha$  und  $y = \beta$  jener Ausdruck nicht verschwindet, so muß

$$\alpha = \beta = 0$$

seyn, und man hat also:

$$u = \frac{A}{s} \cdot e^{-\frac{x^2 + y^2}{4ks}}$$

oder, wenn man  $x^2 + y^2 = r^2$  setzt:

$$u = \frac{A}{s} \cdot e^{-\frac{r^2}{4ks}} \quad \dots \quad (9)$$

Die hierin noch vorkommende willkürliche Constante  $A$  kann auf folgende Weise bestimmt werden. Die ursprüngliche Leuchtkraft des Sternes war  $\lambda$ . Da nun dem Obigen nach  $u$  der Ausdruck für diejenige Helle ist, welche stattfinden würde, wenn das Licht auf dem Wege durch die Atmosphäre keinen Verlust erlitte, sondern nur aus seiner Richtung abgelenkt würde, so muß, sofern man  $u$  als Helle beibehält, die gesammte Leuchtkraft des Sternes ihrer GröÙe nach unveränderlich seyn, und nur in Bezug auf ihre Vertheilung am Himmel von  $s$  abhängen. Wenn man also mit

Hülfe des vorigen Ausdrucks von  $u$  für irgend einen Werth von  $s$  die Gröfse der Leuchtkraft durch Integration ermittelt, so mufs man immer den ursprünglichen Werth  $\lambda$  erhalten. Man hat also:

$$\lambda = \int_0^{\infty} u \cdot 2r\pi dr = \int_0^{\infty} \frac{A}{4} \cdot e^{-\frac{r^2}{4ks}} \cdot 2r\pi dr = A\pi \cdot 4k$$

woraus folgt  $A = \frac{\lambda}{4k\pi}$ , so dafs die Gleichung (9) übergeht in:

$$u = \frac{\lambda}{\pi} \cdot \frac{1}{4ks} e^{-\frac{r^2}{4ks}} \dots \dots \dots (9a)$$

Um endlich statt  $u$  die wahre Helle  $v$  zu erhalten, braucht man, wie schon erwähnt, nur mit  $e^{-hs}$  zu multipliciren, also:

$$v = \frac{\lambda}{\pi} \cdot \frac{1}{4ks} e^{-hs} \cdot e^{-\frac{r^2}{4ks}} \dots \dots \dots (10)$$

Bezeichnet man demnach die Helle im Anfangspunkte der Coordinaten, wo  $r=0$  ist, mit  $v_0$ , so ist:

$$v_0 = \frac{\lambda}{\pi} \cdot \frac{1}{4ks} e^{-hs}$$

und durch Einsetzung dieses Werthes geht die vorige Gleichung über in:

$$v = v_0 \cdot e^{-\frac{r^2}{4ks}} \dots \dots \dots (10a)$$

Aus dieser Formel ergibt sich, dafs, nachdem die Strahlen die Atmosphäre durchdrungen haben, anstatt eines sehr hellen Punktes ein kreisförmiger Raum erscheinen mufs, dessen Helle von der Mitte nach ausen hin abnimmt. Die Art dieser Abnahme aber, ob sie sehr plötzlich, oder nur allmählig geschieht, hängt von der Gröfse der Constanten  $k$  ab. Nachdem also früher die Bedeutung dieser Constanten festgestellt ist, kommt es nun noch darauf an, auch ihren Zahlenwerth zu bestimmen, der natürlich je nach der Gröfse des Brechungsverhältnisses, welches man für die reflectirenden Massen annimmt, verschieden ausfällt. Der Zah-



lenwerth der anderen Constanten  $h$  läßt sich aus den oben erwähnten Versuchen von Bouguer und Lambert leicht entwickeln, und es ist daher nur noch nöthig, das Verhältniß  $\frac{k}{h}$  zu bestimmen, um  $k$  selbst finden zu können.

Es ist angenommen, daß sich in der als gleichförmig dicht betrachteten Atmosphäre reflectirende Massen von sehr geringer Brechkraft befinden, und nach einer früheren Auseinandersetzung können wir uns diese Massen, ohne dadurch über ihre wirkliche Gestalt etwas zu bestimmen, als kugelförmig vorstellen. Nun nehme man in dieser Atmosphäre eine Weglänge ( $\sigma$ ), in welcher jeder Strahl durchschnittlich Eine Kugel trifft, und drücke die durch diese Strecke bewirkte Reflexion und Zerstreuung als Functionen des Brechungsverhältnisses ( $n$ ) aus, dann wird die Vergleichung dieser beiden Functionen die gesuchte Relation zwischen  $h$  und  $k$  geben.

Was zunächst die Reflexion betrifft, so braucht man nur zu untersuchen, wieviel von dem Lichte, welches parallel auf eine *einzelne* Kugel fällt, von dieser reflectirt wird, indem man, wie es auch schon oben bei den Wasserkugeln geschah, schließsen kann, daß sehr nahe dasselbe Verhältniß auch für die ganze Lichtmenge ( $A$ ), welche jene Strecke  $\sigma$  durchläuft, stattfinden muß. Diese Untersuchung läßt sich für den Fall, daß  $n-1$  sehr klein ist, ohne bedeutende Schwierigkeiten ausführen. Man denke sich dazu in der Richtung der ankommenden Strahlen einen Durchmesser durch die Kugel gezogen und um dessen vorderen Endpunkt als Pol unendlich viele schmale Zonen abgetheilt, welche die ganze Vorderfläche bedecken, und von diesen hebe man Eine, mit dem Bogenradius  $i$ , und der Breite  $di$  zur Betrachtung heraus. Der Flächeninhalt der Zone ist, wenn  $c$  den Radius der Kugel bedeutet,

$$= 2 c^2 \pi \sin i \, di,$$

und die Projection dieser Fläche auf eine gegen die ankommenden Strahlen senkrechte Ebene

$$= 2 c^2 \pi \sin i \cos i \, di$$

während die Projection der ganzen vorderen Halbkugel auf jene Ebene  $= c^2 \pi$  ist. Nimmt man also die ganze auf die Kugel fallende Lichtmenge als Einheit, so ist die auf die Elementarzone fallende

$$= 2 \sin i \cos i \, di$$

Dieses Licht trifft die Kugelfläche unter dem Einfallswinkel  $i$ , und wenn man den dazugehörigen Brechungswinkel mit  $i'$  bezeichnet, so ist die von der Zone reflectirte Lichtmenge nach den Fresnel'schen Formeln

$$= 2 \sin i \cos i \, di \left[ \frac{1}{2} \frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} + \frac{1}{2} \frac{\tan^2(i-i')}{\tan^2(i+i')} \right]$$

und somit die eindringende

$$= 2 \sin i \cos i \, di \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} - \frac{1}{2} \frac{\tan^2(i-i')}{\tan^2(i+i')} \right]$$

Diese letztere erleidet an der Hinterfläche der Kugel eine Reflexion unter demselben Winkel, und wird also zum zweiten Male in demselben Verhältnisse geschwächt, so daß die Menge des durch die Kugel hindurchdringenden Lichtes

$$= 2 \sin i \cos i \, di \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} - \frac{1}{2} \frac{\tan^2(i-i')}{\tan^2(i+i')} \right]^2$$

ist, woraus endlich als reflectirte Lichtmenge folgt:

$$2 \sin i \cos i \, di \left\{ 1 - \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} - \frac{1}{2} \frac{\tan^2(i-i')}{\tan^2(i+i')} \right]^2 \right\} \quad (11)$$

Hierin lassen sich noch wegen der angenommenen Kleinheit von  $n - 1$  Vereinfachungen anbringen. Diese bedingt nämlich, daß auch der Ablenkungswinkel  $i - i'$  stets klein ist, und man daher  $\cos^2(i - i') = 1$  setzen und  $\sin^2(i - i')$  gegen 1 vernachlässigen darf, aber nicht ebenso den Bruch  $\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')}$ , weil dieser, wie geringe auch  $i - i'$  sey, wenig-

stens für den Gränzwert  $i = 90^\circ$  die Größe 1 erlangt. Durch Anwendung dieser Vereinfachungen geht die vorige Formel über in:

$$2 \sin i \cos i \left[ 2 \frac{\sin^3(i-i')}{\sin^3(i+i')} - \frac{\sin^4(i-i')}{\sin^4(i+i')} - \sin^2(i-i') \right] \quad (11a)$$

Diesen Ausdruck muß man nun, da er nur den Theil des reflectirten Lichtes bezeichnet, welcher einer Elementarzone entspricht, von  $i = 0$  bis  $i = \frac{\pi}{2}$  integrieren, was geschehen kann, wenn man den Winkel  $i'$  mittelst der Gleichung  $\sin i' = \frac{\sin i}{n}$  eliminirt hat. Man findet dadurch die von der ganzen Kugel reflectirte Lichtmenge:

$$= (n-1) \frac{5n^3 + 25n^2 + 15n + 3}{5(n+1)^4} - (n-1)^2 \left[ \frac{(n^2+1)(n+1)^2}{8n^2} \log \frac{n+1}{n-1} - \frac{3n^3 + 6n^2 + 7n + 2}{12n^2} \right] \quad (12)$$

Wendet man diese Formel, welche der Kürze wegen mit  $M$  bezeichnet werde, auf die ganze Lichtmenge  $A$  an, welche die Strecke  $\sigma$  durchscheint, und bedenkt, daß der Verlust, den dieselbe auf diesem Wege erleidet, andererseits nach der früher eingeführten Bezeichnung durch  $A h \sigma$  ausgedrückt werden muß, so erhält man:

$$h = \frac{M}{\sigma} \quad (12a)$$

Auf ähnliche Weise muß nun der Zerstreungscoefficient  $k$  bestimmt werden. Dazu gehen wir auf die Betrachtungsweise zurück, durch welche oben die Bedeutung dieses Coefficienten festgestellt wurde, und untersuchen, wieviel Leuchtkraft durch das Element  $EF = dy$  (Fig. 1, Taf. I.) hindurchtritt, während die Strahlen den Weg  $\sigma$  in der Atmosphäre durchlaufen, wenn die anfängliche Vertheilung der Leuchtkraft am Himmel durch die Gleichung (2)  $\sigma = a - x$  ausgedrückt ist.

Diese Untersuchung wird wieder dadurch vereinfacht, wenn man annimmt, daß jeder Strahl auf dem Wege  $\sigma$  nicht nur *durchschnittlich*, sondern *genau* Eine Kugel treffe. Bei der früheren Betrachtung der Wasserkugeln ist auf den Unterschied aufmerksam gemacht, der in der Form der Zerstreuung durch diese beiden Voraussetzungen bedingt wird. Hier aber, wo das Licht nicht schon nach Durchlaufung des Weges  $\sigma$  in unser Auge gelangt, sondern sehr viele solche Strecken zu durchlaufen hat, kommt es bei jeder einzelnen auf diese Aenderung in der Form der Zerstreuung nicht an, sondern nur auf die GröÙe derselben, und diese ist, wie man sich leicht überzeugt, in beiden Fällen dieselbe. Die Verminderung nämlich, welche der Theil des Lichtes, der keine Kugel trifft, und also unzerstreut bleibt, verursacht, wird gerade dadurch ausgeglichen, daß andere Theile mehr als eine Kugel treffen, und somit auch mehrfach zerstreut werden, und zwar ist, ebenso wie bei der Reflexion, diese Ausgleichung um so vollkommener, je geringer die Brechkraft der Massen ist. Wir können also jene Annahme, daß jeder Strahl auf dem Wege  $\sigma$  *genau* Eine Kugel treffe, ohne Weiteres machen.

Demnach wirkt auch hier die Strecke  $\sigma$  auf die ganze Lichtmenge gerade so, wie eine einzelne Kugel auf das durch sie hindurchgehende Licht. Indem wir daher, wie bei der Reflexion, die Betrachtung einer einzelnen Kugel zu Grunde legen, fassen wir zunächst wieder eine Elementarzone derselben in's Auge. Der auf diese fallende Theil des Lichtes erleidet, sofern er die Kugel durchdringt, eine bestimmte Zerstreuung, und es muß untersucht werden, wieviel Leuchtkraft durch  $EF$  geht, wenn man nur diesen Theil des Lichtes berücksichtigt. Daraus läßt sich dann weiter die *ganze* durch  $EF$  gehende Leuchtkraft mittelst Integration finden.

Man nehme nun am Himmel irgend ein Flächenelement  $d\omega$  links von  $CD$  (Fig. 2, Taf. I.) beim Punkte  $M$  mit den Coordinaten  $x$  und  $y$ . Dieses Element besitzt die Leuchtkraft  $(a - x) d\omega$ , und der Theil des von demselben

ausgehenden Lichtes, welcher jener Elementarzone der Kugel zukommt, ist

$$= (a-x) d\omega \cdot 2 \sin i \cos i \, di \quad (13)$$

Davon dringt den Vorigen nach die Menge:

$$(a-x) d\omega \cdot 2 \sin i \cos i \, di \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} - \frac{1}{2} \frac{\tan^2(i-i')}{\tan^2(i+i')} \right]^2$$

durch die Kugel hindurch, und ist dann, anstatt in ihrer ursprünglichen Richtung fortzugehen durch die doppelte Brechung um den Winkel  $2(i-i')$  aus derselben abgelenkt. Die entsprechende Leuchtkraft am Himmel gehört daher nicht mehr dem Elemente bei  $M$  an, sondern ist über einen unendlich schmalen Ring  $PHQ$  um  $M$  mit dem Radius  $MH = 2(i-i')$  vertheilt. Wenn nun die Entfernung des Punktes  $M$  von  $CD$  kleiner ist, als  $2(i-i')$ , so liegt ein Theil des Ringes jenseit  $CD$ , und wenn man sich denkt, daß dieser durch allmälige Erweiterung des Ringes über  $CD$  gerückt sey, so sieht man, daß dabei das Stück  $JK$ , welches zwischen den Schenkeln des Winkels  $EMF = \beta$  liegt, durch  $EF$  gegangen seyn muß. Die in diesem Stück enthaltene Leuchtkraft verhält sich zu der über den ganzen Ring vertheilten, wie  $\beta : 2\pi$ , und die Größe des Winkels  $\beta$ , welchen wir als sehr klein betrachten können, ist bestimmt durch den Winkel  $\alpha$ , welchen die Gerade  $MG$  mit der Normale  $NG$  bildet, und durch die Länge  $MG = g$ , nämlich:

$$\beta = \frac{dy \cdot \cos \alpha}{g}$$

Somit ist die in dem Stücke  $JK$  enthaltene Leuchtkraft

$$= \frac{dy \cdot \cos \alpha}{g \cdot 2\pi} \cdot (a-x) d\omega 2 \sin i \cos i \, di \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} - \frac{1}{2} \frac{\tan^2(i-i')}{\tan^2(i+i')} \right]^2 \quad (14)$$

Es ist nun vortheilhaft, die Betrachtung des Elementes  $d\omega$  bei  $M$  sogleich mit der eines anderen zu verbinden, welches ihm in gleicher Entfernung von  $CD$  gerade gegenüber liegt, nämlich beim Punkte  $M'$  mit den Coordinaten  $x'$  und  $y$ .

Die Wirkung dieses Elementes ist der des vorigen entgegengesetzt, indem es einen Theil seiner Leuchtkraft durch  $EF$  nach *links* sendet, und man kann also die Differenz beider Wirkungen als ihre gemeinsame Wirkung ansehen. Behandelt man demnach dieses Element ganz wie das vorige, so erhält man dieselbe Formel wie (14), nur dafs  $x'$  an der Stelle von  $x$  steht; und bildet man dann die Differenz beider Formeln, und bedenkt dabei, dafs

$x' - x = 2g \cos \alpha$  ist, so kommt:

$$\frac{dy \cdot \cos^2 \alpha}{\pi} d\omega \cdot 2 \sin i \cos i \, di \left[ 1 - \frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} - \frac{\tan^2(i-i')}{\tan^2(i+i')} \right]^2. \quad (15)$$

Eben diesen Ausdruck findet man für jede zwei Elemente, die sich auf beiden Seiten von  $CD$  symmetrisch gegenüberliegen, und deren Entfernungen von  $G$  nicht gröfser als  $2(i-i')$  sind. Man mufs denselben daher für den mit dem Radius  $2(i-i')$  um  $G$  über  $CD$  geschlagenen Halbkreis integrieren. Setzt man zu dem Ende  $g \, dg \, d\alpha$  für  $d\omega$  ein, und integrirt dann von  $\alpha = -\frac{\pi}{2}$  bis  $\alpha = \frac{\pi}{2}$  und von  $g=0$  bis  $g=2(i-i')$ , so erhält man:

$$dy \cdot 2(i-i')^2 \sin i \cos i \, di \left[ 1 - \frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} - \frac{\tan^2(i-i')}{\tan^2(i+i')} \right]^2. \quad (16)$$

Hierin kann man  $\sin^2(i-i')$  für  $(i-i')^2$  setzen und ausserdem dieselben Vereinfachungen anbringen, wie in Formel (11), wodurch entsteht:

$$dy \cdot 2 \sin i \cos i \, di \sin^2(i-i') \left[ 1 - 2 \frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')} + \frac{\sin^4(i-i')}{\sin^4(i+i')} \right]. \quad (16a)$$

Diesen Ausdruck, welcher die durch  $dy$  tretende Leuchtkraft in sofern darstellt, als man nur die von Einer Elementarzone bewirkte Zerstreuung berücksichtigt, mufs man nun endlich, um die ganze Leuchtkraft zu finden, die durch  $dy$  geht, von  $i=0$  bis  $i=\frac{\pi}{2}$  integrieren.

Das so bestimmte Integral ist:

$$dy \cdot \frac{(n-1)^2}{n^2} \left[ \frac{(n^2+1)(n+1)^2}{8} \log \frac{n+1}{n-1} - \frac{3n^3+6n^2+7n+2}{12} - \frac{5n^2+4n+1}{5(n+1)^2} + \frac{21n^4+14n^3+14n^2+6n+1}{42(n+1)^3} \right] \quad (17)$$

und es sey der Kürze wegen mit  $dy \cdot N$  bezeichnet. Da sich nun dieselbe Gröfse, der früher festgesetzten Bezeichnung nach durch  $k \sigma dy$  ausdrücken läfst, so erhält man:

$$k = \frac{N}{\sigma} \quad (17a)$$

Wir haben also zwei einzelne Ausdrücke für  $k$  und  $k$  (12a) und (17a) gewonnen. In diesen kommt freilich noch eine unbekannte Gröfse  $\sigma$  vor; bilden wir aber den Bruch  $\frac{k}{h}$ , auf dessen Bestimmung es uns eigentlich ankam, so hebt sich darin jene Gröfse auf, und es bleibt eine blofse Function des Brechungsverhältnisses  $n$ , nämlich:

$$\frac{k}{h} = \frac{N}{M} \quad (18)$$

Um nun aus dieser Formel bestimmte Zahlenwerthe zu gewinnen, müssen über die möglichen Werthe von  $n$  Annahmen gemacht werden. Unter den Brechungsverhältnissen, welche dabei in Betracht kommen können, sind etwa folgende zu erwähnen. Aus Versuchen von Dulong<sup>1)</sup> ergibt sich:

beim Uebergange aus dem Vacuum in atm. Luft  $n=1,000294$   
 - - - - - Sauerstoff  $n=1,000272$   
 - - - - - Stickstoff  $n=1,000300$

und aus den beiden letzten folgt:

beim Uebergange aus Sauerstoff in Stickstoff  $n=1,000028$

In der nachstehenden Tabelle befinden sich die Werthe von  $\frac{k}{h}$ , wie man sie für die erste und letzte jener Grö-

1) Poggendorff's Annalen, 6.



fsen, oder vielmehr der Einfachheit wegen für  $n=1,0003$  und  $n=1,00003$  aus der Gleichung (18) erhält, und um gewiss alle Brechungsverhältnisse, so klein sie bei zwei verschiedenen Stoffen irgend noch denkbar sind, zu umfassen, ist dieselbe Rechnung noch auf eine Reihe viel kleinerer Brechungsverhältnisse ausgedehnt.

$n$	1,0003	1,00003	1,00001	1,000001	1,0000001	1,00000001
$\frac{k}{h}$	0,0034	0,00046	0,00017	0,000021	0,0000025	0,00000029

Der Werth des Reflexionscoëfficienten  $h$  ergibt sich, wie schon oben erwähnt, unabhängig von dem Brechungsverhältnisse  $n$  aus den Beobachtungen von Bouguer und Lambert. Nach der Bedeutung dieses Coëfficienten ist nämlich, wenn man von der Zerstreuung des Lichtes in der Atmosphäre absieht, und nur die Schwächung desselben durch Reflexion berücksichtigt, und wenn man die Intensität, mit der ein Gestirn, nachdem seine Strahlen den Weg  $s$  in der Atmosphäre durchlaufen haben, noch erscheint, mit  $v$  bezeichnet:

$$dv = -h v ds$$

und somit:

$$v = C \cdot e^{-hs}$$

Da nun ein im Zenith stehendes Gestirn an der Erdoberfläche nur noch mit 0,75 seiner ursprünglichen Intensität leuchtet, so hat man, wenn der Weg senkrecht durch die Atmosphäre als Einheit der Weglänge  $s$  genommen wird:

$$0,75 = e^{-h}$$

woraus folgt:

$$h = 0,28768 \dots \dots \dots (19)$$

Man könnte hier in Bezug auf die Benutzung der Zahl 0,75 noch einwenden, es sey nicht erwiesen, daß der ganze Verlust 0,25 durch Reflexion bewirkt sey, vielmehr könne ein Theil desselben auch durch eine unbekannte Absorption verursacht seyn. Jedenfalls aber muß doch die Reflexion einen bedeutenden Antheil daran haben, da uns der Him-

mel so viel reflectirtes Licht zusendet, und die Annahme einer daneben stattfindenden Absorption könnte daher nur eine Aenderung in den Zahlenwerthen zur Folge haben, die keineswegs hinreichen würde, um die Differenzen auszugleichen, die sich weiter unten herausstellen werden.

Mit Hülfe jenes Werthes von  $k$  ergeben sich aus der vorigen Tabelle die folgenden Werthe von  $k$ :

$n$	1,0003	1,00003	1,00001	1,000001	1,0000001	1,00000001
$k$	0,00099	0,00013	0,000049	0,0000061	0,00000072	0,000000084

und diese Werthe sind es, die wir in obige Gleichung (10a) einsetzen müssen, welche letztere wir jedoch vorher noch dahin vereinfachen wollen, dafs wir annehmen, der Stern stehe im Zenith, wodurch  $s = 1$  wird, und (10a) übergeht in:

$$v = v_0 e^{-\frac{r^2}{4k}} \quad (20)$$

Die Ausdehnung des Lichtkreises, welchen wir an der Stelle des Sternes sehen, hängt hier nur noch von  $k$  ab, und zwar in der Weise, dafs je kleiner  $k$  ist, desto rascher die Helle mit wachsendem  $r$  abnimmt. Um diese Stärke der Abnahme vergleichen zu können, sind in der folgenden Tabelle für die verschiedenen Werthe von  $n$  und somit auch von  $k$  diejenigen Gröfsen des Radius  $r$  angeführt, bei welchen die Helle  $\frac{1}{10}$  von der des Mittelpunktes ist:

$n$	1,0003	1,00003	1,00001	1,000001	1,0000001	1,00000001
$r$	5° 29'	2°	1° 13'	25,7	8,8	3,01

Bedenkt man nun, dafs der Radius der Sonnenscheibe etwa 16' beträgt, so sieht man, dafs, wenn die Reflexion durch den häufigen Uebergang aus dem Leeren in Luftmassen, oder aus Stickstoff in Sauerstoff und umgekehrt bewirkt würde, dann ein Stern, falls er Leuchtkraft genug besäße, um unter diesen Umständen überhaupt noch sichtbar zu seyn, viel gröfser als die Sonne erscheinen würde. Bei den anderen, bedeutend kleineren Brechungsverhältnissen nimmt allerdings auch die Gröfse dieser Lichtkreise ab,

doch bei allen bleibt noch das Resultat gänzlich unvereinbar mit der Wirklichkeit, da ein Fixstern selbst durch ein stark vergrößerndes Fernrohr als Punkt erscheint, und zwar nicht bloß im Zenith, sondern auch in der Nähe des Horizontes.

Es ist also die Unmöglichkeit der Annahme, daß die Reflexion in der Atmosphäre von durchsichtigen Massen mit nicht parallelen Gränzflächen herrühre, bis zu so kleinen Brechkräften hin, wie man sie irgend noch annehmen kann, bewiesen. Ja es läßt sich zeigen, daß so nahe an 1 liegende Brechungsverhältnisse bei diesen Massen aus andern Gründen gar nicht mehr zulässig sind, indem daraus besondere Erscheinungen folgen würden, die der Wirklichkeit widersprächen.

Fassen wir nun die Resultate der vorstehenden Untersuchungen zusammen, so hat sich ergeben, daß, wenn man nicht etwa annimmt, die Reflexion geschehe an *undurchsichtigen*, in der Atmosphäre schwebenden Körperchen, dann nothwendig neben der Reflexion auch Brechung stattfinden muß, und daß diese Brechung unter allen Umständen Erscheinungen bedingt, die mit den gewöhnlichsten Beobachtungen im Widerspruche stehen, mit Ausnahme des einzigen Falles, wenn die reflectirenden Körper dünne Platten mit *parallelen* Gränzflächen sind. Dadurch werden wir fast mit Nothwendigkeit zu der Annahme von feinen Dampfbläschen geführt, die selbst bei klarem Wetter noch in der Luft schweben und die Reflexion verursachen.

---

## II. Ueber die blaue Farbe des Himmels und die Morgen- und Abendröthe; von R. Clausius.

**E**s ist im Verlaufe des vorigen Aufsatzes darauf hingewiesen, daß mit der Reflexion des Lichtes in der Atmosphäre auch die blaue Farbe des Himmels und die Mor-

gen- und Abendröthe in engem Zusammenhange stehe. Neben mancherlei anderen Meinungen über diesen Gegenstand ist auch die Annahme: *dafs die Lichtreflexion an Dampfbläschen geschehe*, schon vielfach als diejenige bezeichnet, welche diese Erscheinungen am vollständigsten erkläre. So sagt z. B. Newton <sup>1)</sup>: *The blue of the first order, though very faint and little may possibly be the colour of some substances; and particularly the azure colour of the skies seems to be of this order. For all vapours, when they begin to condense and coalesce into small parcels, become first of that bigness, whereby such an azure must be reflected, before they can constitute clouds of other colours. And so, this being the first colour, which vapours begin to reflect, it ought to be the colour of the finest and most transparent skies, in which vapours are not arrived to that grossness requisite to reflect other colours, as we find it is by experience.*

Auf eine nähere Auseinandersetzung des Vorganges geht Newton nicht ein, und es scheint mir zweifelhaft, ob er denselben klar überschaut habe. Wenn er nämlich hier und noch deutlicher an einer anderen Stelle <sup>2)</sup> davon spricht, *dafs die Wassertheilchen, wenn sie gröfser werden, Wolken von verschiedenen Farben bilden müfsten*, so ist er dabei meiner Meinung nach in einem Irrthum verfallen, wie ich weiter unten zeigen werde. Auch scheint aus seiner Bezeichnung der Wassertheilchen hervorzugehen, *dafs er darunter nicht hohle Bläschen, sondern solide Kugeln verstand*, was nach den obigen Erörterungen unzulässig ist.

Nach Newton haben sich noch viele Physiker für die Annahme der Dampfbläschen ausgesprochen, doch finde ich die Theorie nirgends mathematisch entwickelt, und sie ist auch noch keinesweges allgemein angenommen. Vielmehr scheint eine andere Erklärungsart, die z. B. Brandes in Gehler's Wörterbuche durchführt, und nach welcher die *Lufttheilchen selbst das blaue Licht in stärkerem Verhält-*

1) *Optics B. II, P. III, Prop. 7.*

2) *Optics B. II, P. III, Prop. 5.*

nisse reflectiren, als das rothe, häufigere Anerkennung zu finden, als jene.

Es werden daher nach den vorstehenden Betrachtungen auch einige Worte über diesen Gegenstand gerechtfertigt seyn.

Da jedes Dampfbläschen ein in Kugelform gekrümmtes Wasserhäutchen ist, so übt es, wenn man es im Verhältnisse zu seinem Umfange als sehr dünn betrachtet, auf einen Lichtstrahl, welcher es durchdringt, zweimal dieselbe Wirkung aus, wie eine *ebene* Wasserplatte von derselben Dicke mit parallelen Gränzflächen. Es findet demnach die bekannte Theorie der Lamellen hier Anwendung.

Sey eine solche ebene Platte von der Dicke  $\delta$  gegeben, und falle auf dieselbe unter dem Winkel  $i$  ein Bündel homogenes Licht mit der Wellenlänge  $\lambda$  auf, dessen Intensität mit  $a^2$  und demgemäß die Elongation der Schwingungen mit  $a$  bezeichnet werde. Sey ferner die dem Winkel  $i$  entsprechende Stärke der Reflexion durch den Factor  $r$  bestimmt, indem sich die Elongationen des einfallenden und des einfach reflectirten Strahles untereinander wie  $1:r$  verhalten, so sind die Intensitäten ( $b^2$  und  $c^2$ ) des ganzen von der Platte reflectirten und durchgelassenen Lichtes mit Berücksichtigung der vielfachen in derselben vorgehenden Reflexionen ausgedrückt durch die Formeln:

$$b^2 = a^2 \cdot \frac{4r^2 \sin^2 \left( 2\pi \frac{\delta \cos i'}{\lambda'} \right)}{(1-r^2)^2 + 4r^2 \sin^2 \left( 2\pi \frac{\delta \cos i'}{\lambda'} \right)} \quad (1)$$

$$c^2 = a^2 \cdot \frac{(1-r^2)^2}{(1-r^2)^2 + 4r^2 \sin^2 \left( 2\pi \frac{\delta \cos i'}{\lambda'} \right)} \quad (2)$$

wobei  $i'$  den zu  $i$  gehörenden Brechungswinkel. und  $\lambda'$  die Wellenlänge des betrachteten Lichtes im Innern der Platte bedeutet.

Hieraus sieht man, dafs, wenn  $\delta \cos i'$  bestimmt ist, beide Intensitäten von  $\lambda'$  abhängen. Besteht also das anköm-

mende Licht, anstatt homogen zu seyn, aus verschiedenen Farben, so wirkt die Platte auf dieselben nicht in gleichem Verhältnisse, und läßt daher sowohl das reflectirte als auch das durchgehende Licht gefärbt erscheinen, und zwar ergibt sich aus den Formeln, daß beide Farben complementär seyn müssen, indem

$$b^2 + c^2 = a^2$$

ist.

Wir wenden uns nun zuerst zur Betrachtung des reflectirten Lichtes, wobei wir das ankommende als weiß voraussetzen.

Die Intensitäten der einzelnen Farben können, wenn die entsprechende Intensität im ankommenden Lichte jedesmal mit  $a^2$  bezeichnet wird, zwischen den Grenzen

$$0 \text{ und } a^2 \cdot \frac{4r^2}{(1+r^2)^2}$$

verschieden seyn. Nun nehme man zunächst die Dicke ( $\delta$ ) der Platte als so geringe an, daß sie gerade ein Viertel der kleinsten vorkommenden Wellenlänge, nämlich derjenigen des äußersten Violet, betrage. Denkt man sich dann noch das Licht senkrecht einfallend, wodurch  $\cos i' = 1$  wird, so geht für die violetten Strahlen  $\sin^2\left(2\pi \frac{\delta \cos i'}{\lambda'}\right)$  in  $\sin^2\left(\frac{\pi}{2}\right)$

$= 1$  über, und die Reflexion derselben ist somit die größtmögliche. Die anderen Strahlen dagegen werden um so weniger reflectirt, je größer ihre Wellenlängen sind, und die Mischung dieser Lichtmengen giebt ein weißliches Blau. Fiele auf dieselbe Platte das Licht schräge ein, so daß  $\cos i' < 1$  wäre, so würde auch das Violet nicht mehr im Maximum der Reflexion seyn, während dagegen der zweite Umstand ungeändert bliebe, daß nämlich die übrigen Farben noch weniger reflectirt würden, als jenes, und zwar in der Reihenfolge, wie ihre Wellenlängen zunehmen. Das gesammte Licht würde also schwächer, aber ebenfalls blau seyn.

Diese letztere Erscheinung muß auch fortwährend stattfinden, wenn die Dicke der Platte noch geringer ist, als sie oben angenommen wurde. Das reflectirte Licht muß dann immer dunkler blau erscheinen, bis die Platte zu dünn ist, um überhaupt noch Licht zu reflectiren, ein Resultat, welches sich auch aus der einfachen Betrachtung der Newton'schen Farbenringe ergibt, wo sich um das schwarze Centrum zuerst Blau anschließt.

Stellt man sich umgekehrt vor, die Dicke der Platte nehme von dem oben festgesetzten Werthe aus allmähig zu, so wird ebenfalls das Violet schwächer reflectirt werden, aber dafür eine andere Farbe in das Maximum der Reflexion eintreten, und so die Färbung des ganzen Lichtes geändert werden. Man erhält für dieses bei wachsender Dicke der Platte dieselbe Reihe von Farben, wie sie sich in den Newton'schen Farbenringen zeigt, nämlich: Blau, Weiß, gelblich Weiß, Orange, Roth, Violet, Blau u. s. f.

Diese Resultate müssen nun auf die Atmosphäre Anwendung finden, indem Dampfbläschen die Stelle der Platten vertreten. Diejenigen Bläschen, welche noch bei klarem Wetter in der Luft schweben, können jedenfalls nur sehr dünn seyn, und wenn wir daher annehmen, daß ihre Dicke höchstens ein Viertel der Wellenlänge des Violet beträgt, so folgt daraus nothwendig die blaue Farbe des reflectirten Himmelslichtes, welche um so dunkler seyn muß, je klarer die Luft, d. h. je feiner die Bläschen sind.

Wenn dagegen die Luft feuchter wird, und die Bläschen nicht mehr die vorher verlangte Feinheit besitzen, so könnte man vielleicht glauben, daß der Himmel statt des Blau auch die übrigen Farben der Reihe nach zeigen müßte. Das ist aber nicht der Fall. Während nämlich bei feuchter Luft die schon vorhandenen Bläschen an Dicke zunehmen, bilden sich zugleich auch neue feine Bläschen, so daß man nie eine bestimmte Dicke für alle, sondern höchstens einen Gränzwertb angeben kann, welcher die kleineren Werthe nicht ausschließt. Wenn dieser Gränzwertb die vorher angenommene Gröfse etwas überschreitet, so wird  
neben



neben vielem Blau auch etwas Weifs reflectirt werden. Bei weiterem Wachsen der Dicke wird man erhalten: Blau, Weifs, gelblich Weifs, darauf: Blau, Weifs, gelblich Weifs, Orange u. s. f. Es werden also immer neue Farben zu den früheren hinzukommen, ohne dafs diese deshalb fortfallen, und die Mischung aller kann nur dem ursprünglichen Blau ein mehr oder weniger reines Weifs hinzufügen, wodurch jenes zuerst ein milchiges Ansehen gewinnt, und allmählig ganz in Weifs übergehen kann.

Hiermit stimmt der wirkliche Vorgang in der Atmosphäre vollkommen überein. Schon bei klarem Wetter erscheint der Himmel am Horizonte meistens etwas weifslich, weil das Auge, welches dorthin gerichtet ist, abgesehen davon, dafs es eine besonders grofse Luftmasse vor sich hat, auch nahe an der Erdoberfläche entlang sehen mufs, wo doch, wenigstens an einzelnen feuchten Stellen, wahrscheinlich dickere Bläschen vorkommen als in der Höhe. Dieses Weifs nimmt, wenn sich die Luft trübt, an Ausdehnung zu, und das ganze Ansehen des Himmels wird matter. — In Nebeln und Wolken mufs man den Gränzwertb der Dicke als noch bedeutend gröfser annehmen, doch darf man darum nicht, wie Newton, erwarten, dafs die Wolken durch Reflexion bestimmte Farben höherer Ordnung hervorbringen könnten, denn es wäre ganz unnatürlich, zu glauben, dafs sie lauter Bläschen von derselben Dicke enthielten. Vielmehr mufs man in dieser Beziehung die gröfste Mannigfaltigkeit annehmen, so dafs die Wolken, von weifsem Lichte beleuchtet, weifs erscheinen müssen, wie es auch in der That der Fall ist.

Wir gehen nun zur Betrachtung des durchgelassenen Lichtes über. Da dasselbe dem reflectirten Lichte komplementar ist, so folgt daraus schon, dafs die Farbe, soweit sie überhaupt aus dem Weifs hervortritt, orange seyn mufs. In Bezug auf die Menge des beigemischten weissen Lichtes tritt aber ein wesentlicher Unterschied ein. In der Formel (1) ist der Minimumwerth  $= 0$ , und es können also schon durch Reflexion an Einer Platte einzelne Farben ganz

ausgelöscht, und andere sehr geschwächt werden, so daß das ganze Licht stark gefärbt erscheint. In der Formel (2) dagegen ist zwar die Differenz zwischen Minimum und Maximum gerade so groß, wie bei (1); aber das Minimum ist nicht Null. Besteht z. B. die Platte aus Wasser und fällt das Licht senkrecht auf, so ist  $r^2 = 0,02037$  und daraus ergeben sich für  $c^2$  als äußerste Werthe die Größen

$$0,922.a^2 \text{ und } a^2,$$

während sie für  $b^2$  sind:

$$0 \text{ und } 0,078.a^2.$$

Es ist also in dem durchgelassenen Lichte der Theil  $0,922.a^2$  vollkommen weiß, wie das ankommende, und nur der übrige Theil, welcher höchstens  $0,078.a^2$  beträgt, ist gefärbt, so daß die Färbung des ganzen Lichtes nur sehr schwach seyn kann. Bei schrägem Einfall nimmt allerdings die Färbung zu, aber nur sehr langsam. Z. B. für  $45^\circ$  erhält man als Minimum und Maximum von  $c^2$  noch die Werthe:

$$0,594.a^2 \text{ und } a^2$$

und erst bei sehr schrägem Einfall kann eine starke Färbung eintreten.

Betrachten wir nun ein Dampfbläschen, so kommen an demselben alle möglichen Einfallswinkel vor, aber zu den größten und kleinsten Winkeln gehören, wie man sich leicht überzeugt, verhältnißmäßig nur geringe Lichtmengen, so daß es besonders auf die mittleren Winkel ankommt, und da diese sich darin den kleinen anschließen, daß sie nur eine sehr schwache Färbung hervorbringen, so wird auch das ganze von einem Bläschen hindurchgelassene Licht nur wenig gefärbt seyn. Daher kommt es, daß uns die Sonne wenn sie hoch am Himmel steht, und ihre Strahlen also die Atmosphäre auf kurzem Wege durchlaufen, weiß erscheint, zumal da wir kein absolut weißes Licht zur Vergleichung daneben haben. Wenn sie dagegen zum Horizonte herabgesunken ist, und nun die Strahlen auf ihrem weiten Wege sehr viele Dampfbläschen zu durchdringen haben, so gewinnt dadurch die Orangefarbe ein bedeutendes Uebergewicht.

Der Umstand endlich, daß beim Sonnenuntergange nicht bloß die Sonnenscheibe, sondern auch ein großer Theil des Horizontes und selbst höher schwebende Wolken orange-farbig erscheinen, erklärt sich ebenfalls leicht, ohne daß man anzunehmen braucht, diese Farben würden erst durch Reflexion erzeugt. Wie nämlich jeder Gegenstand, der bei weißer Beleuchtung weiß ist, bei oranger Beleuchtung orange erscheinen muß, so findet dasselbe auch bei den Wolken und in gewissem Grade beim Horizonte statt, der wie oben erwähnt, am Tage weißlich aussieht.

Die Erklärung der blauen Farbe des Himmels und der Morgen- und Abendröthe ergibt sich also aus der Annahme der Dampfbläschen so naturgemäÙ und einfach, daß ich glaube, schon bloß deshalb könnte man diese Annahme als wahrscheinlich betrachten, wie es ja auch mehrere Physiker gethan haben. Nachdem aber im vorigen Aufsatze gezeigt ist, daß dieselbe durch andere Gründe fast mit Nothwendigkeit bedingt wird, liegt in ihrer leichten Anwendbarkeit zur Erklärung so bedeutender Erscheinungen wenigstens eine erfreuliche Bestätigung jenes Resultates.

### III. *Beiträge zur weiteren Vervollkommnung des magneto-elektrischen Rotationsapparats;* *von Dr. Sinsteden.*

(Schluß von Seite 45.)

4. Es ist bekannt, daß man einem Magneten, der das Gewicht, welches er ursprünglich zu tragen vermag, trägt, nach einiger Zeit noch immer wieder ein kleines Gewicht zulegen kann, so daß er nach einiger Zeit eine nicht unbedeutend größere Last trägt, als zu Anfang; dieß beweist, daß sein freier Magnetismus sich nur allmählig auf

die Lamelle, welche den Anker berührt, concentrirt, und so allmählig stärker vertheilend auf dessen Eisenmasse wirkt. Legt man einen Anker auf die obere Fläche eines Magneten, nahe den Polen, und dann einen zweiten von gleicher Form und Schwere auf die untere Fläche, gleich nahe den Polen, so findet man durch Umbeugen der Anker, von einer breiteren Fläche auf die scharfe Kante, dafs der zuerst aufgelegte Anker viel fester haftet als der zweite; — beugt man den ersten Anker öfter und auf längere Zeit auf die scharfe Kante, und läfst ihn dann wieder mit der Fläche aufliegen, während der zweite mit der breiten Fläche ruhig liegen blieb, so findet man jetzt, dafs der zweite fester haftet als der erste; — bleiben sie beide längere Zeit liegen, so haften sie beide gleich fest u. s. w. Auch hieraus geht hervor, dafs der freie Magnetismus nur träge durch die ganze Dicke aller Stahllamellen von einer Seite nach der andern hindurchgeht, wenn ihm abwechselnd auf der einen oder andern Seite weiches Eisen zur Vertheilung dargeboten wird.

Bei Magnetelektromotoren also, wo die Eisenkerne des Inductors sehr rasch bei den Polen des Magnets vorüberfliegen, kommt schwerlich aller Magnetismus in ihnen zur vollständigen Vertheilung, mithin wird auch in den, die Eisenkerne umgebenden, Drahtspiralen nicht das Maximum der Elektrizität erregt. Deshalb müssen bei diesen Maschinen die Pole, wenigstens gröfserer Magnete, nothwendig sogenannte Armaturen haben, — dicke weiche Eisenstücke, die mit allen Lamellen je eines Pols des Magnets in Berührung stehen. Diese weichen Eisenstücke, gute Leiter des Magnetismus, sind dann gleichsam das Reservoir, worin der freie Magnetismus aller Lamellen stets gesammelt ist; sie bilden für alle den gemeinschaftlichen Ausgangspunkt, von dem die ganze Summe des freien Magnetismus aller Lamellen mit einem Mal auf den vorübergleitenden Eisenkern des Inductors einwirken kann.

Diese Armaturen sind schon immer für grofse Magnete für sehr vortheilhaft gehalten worden; weil es aber schwie-

rig ist, dieselben den Polen so anzufügen, daß sie nach jedesmaligem Auseinandernehmen des Magneten, behufs des Magnetisirens, genau wieder dieselbe Lage annehmen und für die Anlage des Ankers wieder genau in einer Ebene zu liegen kommen, so hat man sie wohl nur hauptsächlich wegen dieser Unbequemlichkeit wieder weggelassen. Da ich nun aber gefunden habe, daß ein zusammengesetzter Magnet, wenn er einmal ordentlich durch Streichen der einzelnen Lamellen magnetisirt worden, sich später, wenn er durch längeren Gebrauch geschwächt ist, sehr vorthellhaft im Ganzen bis zur Sättigung magnetisiren läßt, so hindert nichts mehr, diese Armaturen wieder anzubringen. Man giebt ihnen am besten eine kreisrunde oder ovale Scheibenform, schraubt und nietet sie ein für allemal unverrückbar fest gegen die Pole, so daß sie alle Lamellen berühren, und ebnet sie unterwärts durch Feilen und Schleifen genau ab, so daß beide Polflächen vollkommen in einer Ebene liegen.

5. Einem zusammengesetzten Magneten, wenn er dazu bestimmt ist, eine Last zu tragen, giebt man eine besonders dicke Mittellamelle zur Anlage des Trageisens, weil von dieser dickern Lamelle aus der freie Magnetismus am kräftigsten auf die Vertheilung des Magnetismus im Trageisen wirkt. Bei dem Magnetelektromotor aber muß die kräftigste Einwirkung des Magneten auf die Eisenkerne des Inductors nicht dann stattfinden, wenn dieselben den Magnetpolen gerade gegenüberstehen, sondern wenn dieselben eben bei den Magnetpolen angekommen sind, und wenn sie dieselben gerade verlassen haben. Denn es ist bekannt, daß die Funken einer solchen Maschine am stärksten sind, wenn die Stromunterbrechung in der angegebenen Stellung des Inductors geschieht. Aus diesem Grunde muß der Magnet des magneto-elektrischen Rotationsapparats nicht in der Mitte, sondern oben und unten eine dickere Lamelle haben, damit von oben und von unten aus, die stärkste Einwirkung auf die ankommenden und fortgehenden Eisenkerne stattfinden kann.

Diese Einrichtung des Magneten ist um so nothwendiger, wenn er die oben empfohlenen Armaturen von weichem Eisen nicht hat. Bei den Magneten in der Störcher'schen zusammengesetzten Maschine, ist diese Einrichtung aber weniger nöthig, weil die Eisenkerne des Inductors nicht bei den breiten Flächen der obersten und untersten Lamelle ankommen und weggehen, sondern vielmehr bei den schmalen Seiten mehrerer Lamellen zugleich.

6. Die Methode des Magnetisirens eines zusammengesetzten Magneten im Ganzen ist folgende: Man legt den zu magnetisirenden hufeisenförmigen zusammengesetzten Magneten mit seinen Polen gegen die Pole eines Elektromagneten, so daß sich die gegenseitigen Polflächen genau berühren. Hat der Stahlmagnet keine Armaturen, und sind seine Polflächen größer, als die des Elektromagneten, so schiebt man zwei dicke Eisenplatten von der Größe der Polflächen des Stahlmagneten zwischen die beiderseitigen Pole und schließt jetzt erst durch die Drahtspirale des Elektromagneten eine kräftige galvanische Kette, natürlich so, daß der Pol des Elektromagneten, welcher an dem mit *N* bezeichneten Pole des Stahlmagneten liegt, der Südpol wird. Der von mir angewandte Elektromagnet ist der oben erwähnte von 12 Zoll Länge und  $1\frac{1}{3}$  Zoll Dicke der Schenkel; der Elektromotor eine Young'sche Säule von 11 Zink- und 11 Kupferplatten, von 9 Zoll Seite, welche zu 5 Paaren combinirt sind, und in einem Bleikasten stehen, der mit Schwefelsäure und Salpetersäure gesäuertes Wasser enthält.

So lange die Kette geschlossen ist, zeigt der Stahlmagnet keine Spur von Magnetismus; eine Magnetnadel, die man horizontal um den gleichfalls horizontal liegenden Magneten herumführt, richtet ihren Nordpol nach dem Südpol des Elektromagneten, als wenn der Nordpol des Stahlmagneten gar nicht da wäre; kommt man mit der Magnetnadel bis zum Bogen des Stahlmagneten, so kehrt sie sich um, und richtet den Südpol gegen den Nordpol des Elektromagneten, als wenn der daneben liegende Südpol des Stahlmagneten nicht vorhanden wäre.

Legt man einen Eisenstab quer über die Schenkel des Stahlbündels, so wird er nirgends, weder ganz nahe an den Polen, noch in der Mitte, noch am Bogen angezogen: also wohl ein Beweis, daß durch die Kraft des Elektromagneten aller Magnetismus der ganzen Stahlmasse so vollständig vertheilt, gebunden, und auf den kleinsten Raum an den Polen concentrirt ist, wie es beim Streichen eines Stahlbügels, selbst an einem sehr großen Stahlmagneten, nicht wohl zu Stande kommt. Liegt nämlich ein gestrichener Stahlbügel mit seinen Polen noch an den Polen eines großen Streichmagneten, so findet man, daß ein quer über seine Schenkel gelegter Eisenstab zwar in der Nähe des Bogens nicht anhaftet, in der Mitte zwischen Bogen und Polen aber schon anfängt etwas zu kleben, dann aber weiter im untersten Drittel ziemlich bedeutend angezogen wird, — ein Beweis, daß der vertheilte Magnetismus in demselben nicht bis auf das äußerste Ende der Pole gedrängt und gebunden, sondern hier in einem größern Raume, der einige Zoll beträgt, noch zerstreut ist.

Nachdem die Kette einige Minuten geschlossen gewesen ist, während welcher Zeit man mit einem dicken Eisenstück, vom Bogen nach den Polen zu, über beide Seiten des Stahlmagneten öfter hinwegstreicht, schließt man die Kette durch einen kurzen dicken Kupferbogen und löst dann ein Ende der Drahtspirale des Elektromagneten von der Galvanischen Batterie und entfernt darauf auch den dicken Kupferbogen wieder von derselben, worauf man alsdann die Batterie abermals durch die Spirale des Elektromagneten schließt. Je nach der Größe der zu magnetisirenden Stahlmasse, schließt man die Batterie durch die Spirale des Elektromagneten in der angegebenen Art drei bis zehn Mal. Durch das öftere Schließen der Batterie, wodurch urplötzlich der Magnetismus des Elektromagneten gleichsam stoß- oder schlagweise auf den zu vertheilenden Magnetismus im Stahlbündel wirkt, wird derselbe kräftiger im Stahl vertheilt, als wenn man den Stahl an den schon erregten Elektromagneten anlegen und ruhig liegen lassen



wollte; gerade so, wie in der Mechanik eine Last durch den ruhigen Druck auf ihre Unterlage nicht so gewaltig einwirkt, als wenn sie mit Kraft geschwungen wiederholt darauf niederfährt.

Endlich bricht man den Stahlmagneten, der jetzt bis zur Sättigung magnetisirt ist, von den Polen des noch erregten Elektromagneten sanft ab, indem man ihn zuerst etwas abwärts beugt, in die dadurch entstandene Spalte zwischen den Polen ein Stück Pappe oder eine Holzplatte steckt, und ihn sodann wieder aufwärts beugt, so daß er wieder in einer Ebene mit dem Elektromagneten und diesem genau gegenüber liegt.

In dieser Lage zieht man ihn ganz langsam und so, daß seine Pole genau den Polen des erregten Elektromagneten gegenüber bleiben, immer weiter fort, bis die beiderseitigen Pole etwa 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Fufs auseinander geführt sind. Jetzt erst legt man ihm einen Anker vor, und entfernt ihn ganz aus dem Bereich des Elektromagneten. Diese Art des Abnehmens des Stahlmagneten vom Elektromagneten ist wohl zu berücksichtigen, weil, wenn man denselben ohne Weiteres plötzlich vom erregten Elektromagneten abnähme, oder wenn man ihm vor der Abnahme einen oder mehrere schwere Anker vorlegte und diese dann nach dem Auseinandernehmen plötzlich abschöbe, der Magnet, wie oben gezeigt wurde, durch den Rückstoß des, über das Verhältniß der Coërcitivkraft der Stahlmasse, an den Polen gehäuften und durch den Elektromagneten oder die vorgelegten Anker gebundenen freien magnetischen Fluidums, einen bedeutenden Theil seines Magnetismus verlieren würde. Dieses plötzliche Zurückprallen der an den Polen unverhältnißmäßig angehäuften Menge freien Magnetismus, wodurch viel freier Magnetismus von den Polen nach der Mitte der Stahllamellen mit hinübergerissen wird, der im entgegengesetzten Falle hier für die Dauer erhalten worden wäre, wird durch die angegebene Methode des Auseinandernehmens vermieden.

Was nun diese Magnetisirungsmethode leistet, will ich in zwei Beispielen zeigen.

Ein kleiner aus 5 Lamellen bestehender Magnet, 4,281 Pfund preufs. schwer, nach dieser Methode magnetisirt, trägt, nachdem der Anker wiederholentlich abgeschroben worden war, sehr constant 65 Pfund.

Wenn man die Haecker'sche, von Hr. Elias abgeänderte, Formel zur Berechnung der Tragkraft eines Magneten:

$$z = 13,23 \sqrt[3]{p^2},$$

worin  $p$  das Gewicht des Magnets, 13,23 die Tragkraft eines Magnets von der Gewichtseinheit, in Kilogrammen ausgedrückt, bedeutet, für preussische Pfunde berechnet, so lautet die Formel:

$$z = 17,045 \sqrt[3]{p^2}.$$

Berechnet man nach dieser Formel die Tragkraft des obigen Magneten von 4,281 preufs. Pfunden, so erhält man als seine Tragkraft 44,998 Pfund; — er trägt also in Wirklichkeit 20 Pfund mehr, als er, nach dieser Formel berechnet, tragen sollte.

Der Magnet aus meinem Magnetelektromotor wiegt 27 Pfund; nach der Formel:

$$z = 17,045 \sqrt[3]{27^2}$$

berechnet, wäre seine Tragkraft 153,405 Pfund; allein er trägt in Wirklichkeit sehr constant 170 Pfund.

Hiernach übertrifft die genannte Magnetisirungsmethode, wenn man von allem Unterschiede, der zwischen dem Elias'schen und meinem Magnete sonst stattfinden könnte, abstrahirt, die Elias'sche Magnetisirungsmethode noch um ein Bedeutendes, und sie hat überdies den großen Vortheil, daß zusammengesetzte Magnete des Magnetisirens wegen nicht auseinander genommen werden müssen, was immer umständlich und für große Magnete mit Armaturen von weichem Eisen, bedenklich ist, weil man nicht weiß, ob

beim Zusammensetzen die Polflächen wieder genau in eine Ebene zu liegen kommen werden.

Ich will hier nur noch bemerken, daß alle complicirte, künstliche Streichmethoden nur dann passen, wenn man sich schwacher Streichmagnete bedient; bei starken Streichmagneten, namentlich Elektromagneten, sind sie nutzlos oder auch schädlich. Als Belag hierfür führe ich nur an, daß, wenn man versucht einen Stahlbügel an einem starken Elektromagneten nach der Methode des Doppelstrichs zu magnetisiren, indem man nämlich den Bogen desselben an die nahe zusammenstehenden Pole des Elektromagneten anlegt und ihn nun mit vorgelegtem Anker einmal nach der Regel hin und herschiebt, und, wenn der Bogen wieder an den Polen angekommen ist, ihn abhebt, derselbe jetzt — gar nicht magnetisch ist.

Ob Hr. Elias *zusammengesetzte* Magnete durch die elektrische Spirale *mit einem Mal* magnetisirt habe, weiß ich nicht, da mir sein Aufsatz in diesen Annalen nicht zur Hand ist. Ich habe versucht, den obigen Magneten von 4 Pfund 9 Loth auf die Weise zu magnetisiren, daß ich seine 5 Lamellen, zusammengeschraubt, auf einmal durch eine elektrische Drahtspirale nach der Elias'schen Methode hindurchführte: ich erhielt hierdurch dasselbe Resultat, wie ich es durch meine eben angegebene Methode auch erhielt. Dieser Magnet trug gleichfalls 65 Pfund. Wenn daher der Elias'sche Magnet ein zusammengesetzter war, und er die einzelnen Lamellen magnetisirte und darauf vereinigte, so hat er wohl durch unzweckmäßiges Zusammenlegen der einzelnen Lamellen den Magnet geschwächt, und darum nicht eine so große Tragkraft erhalten, wie ich.

Es ist nicht abzusehen, warum eine solche Drahtspirale, wenn sie nur stark genug ist, nicht ein ganzes Bündel von Stahlstäben auf einmal so stark magnetisiren sollte, wie eine einzelne Lamelle, da *umgekehrt* ein in der Spirale steckendes *Bündel von Eisenstäben*, wenn es durch Annähern eines Magneten zum Magneten wird, einen stärkern

elektrischen Strom in der Spirale erregt, als ein *einzelner massiver Eisenstab*.

7. Es ist eine allgemeine bekannte Thatsache, daß ein kleiner Magnet verhältnißmäfsig einen weit gröfsern Magnetismus besitzt, als ein grofser, und daß bei magnetischen Magazinen die Kraft in einem viel geringeren Verhältniß zunimmt, als die Zahl der Stäbe, was Coulomb schon durch Versuche bewiesen hat. Warum dieß der Fall ist, wird wohl sehr einleuchtend, wenn man bedenkt, daß durch Vermehrung magnetischer Lamellen wohl der freie Magnetismus an den Polen vermehrt werden könnte, nicht aber ebenso die Kraft, welche diesen freien Magnetismus der Pole auseinander hält, nämlich die Coërcitivkraft. Man muß annehmen, daß in einer freien, nicht durch einen Anker geschlossenen, bis zur Sättigung magnetisirten Lamelle, der an den Polen gehäufte freie Magnetismus und die Coërcitivkraft des Stahls sich im Gleichgewichte befinden; legt man zwei, drei, vier magnetisirte Lamellen mit gleichnamigen Polen aufeinander, so würde man dadurch den freien Magnetismus um zwei, drei, vier Mal vermehren, wenn man ebenso auch die Coërcitivkraft um zwei, drei, vier Mal vermehren könnte, damit wieder Gleichgewicht zwischen dem vermehrten freien Magnetismus an den Polen und der Coërcitivkraft bestehen bliebe. Da aber durch das Zusammenlegen mehrerer Lamellen nur der freie Magnetismus der Pole und bekanntlich nicht ebenso die Coërcitivkraft des Stahls vermehrt wird, so wird von dem an den Polen gehäuften freien Magnetismus vieler zusammengelegter Lamellen soviel die Schenkel entlang zurückfallen und sich neutralisiren, bis der freie Magnetismus der Pole der jetzt vorhandenen coërcirenden Stahlmasse porportional ist; es wird nur so viel freier Magnetismus nach dem Zusammenlegen bestehen bleiben, als sich mit der Coërcitivkraft der Stahlmasse im Gleichgewicht erhalten kann. Die Ursache, daß ein sehr grofser Magnet verhältnißmäfsig nicht so stark ist als ein kleiner, liegt also nicht im Mangel einer grofsen

Menge Magnetismus, sondern im Mangel hinreichender Coërcitivkraft für diese große Menge Magnetismus.

Es fragt sich nun, ob wir Mittel besitzen, die Coërcitivkraft zu vermehren, oder derselben auf sonst eine Weise zu Hülfe zu kommen? Die Erfahrung hat gelehrt, daß eine Magnetnadel, welche in der Mitte weich und breiter als an den Polen ist, den stärksten Magnetismus annimmt und ihn am constantesten behält. Die Theorie kann für diese Erfahrung sehr wohl einen Erklärungsgrund angeben. Mag der innere Zustand der magnetischen Kräfte in einem Stahlstabe seyn, wie er immer wolle: nach den äußern Erscheinungen zu urtheilen, darf man sich jeden stabförmigen Magneten als aus zwei Magneten, von der halben Länge bestehend, denken, in dessen Mitte der freie Südmagnetismus der nördlichen Hälfte und der freie Nordmagnetismus der südlichen Hälfte sich gegenseitig vollständig binden; wodurch es dann kommt, daß nur an den Enden des Stabes sich freier Magnetismus zeigt, in seiner Mitte aber von freiem Magnetismus keine Spur zu entdecken ist. Bricht man einen Magneten in der Mitte entzwei, und nimmt die Hälften von einander, so hört jetzt die gegenseitige Bindung hier auf, und die beiden Hälften zeigen an ihren Bruchstellen den frei gewordenen entgegengesetzten Magnetismus. Die beiden Bruchstücke sind nun wieder aus je zwei Magneten bestehend zu denken, in deren Mitte zwei entgegengesetzte Pole sich vollkommen binden, und an deren freien Enden nur entgegengesetzter Magnetismus erscheint — und so immer weiter, so lange noch eine Theilung mechanisch möglich ist.

Da nun der Begriff der Polarität es schon in sich schließt, daß durch Vermehrung der polaren Kraft an einem Pole die Vermehrung derselben an dem entgegengesetzten Pole nothwendig folgt, so leuchtet ein, daß je mehr Magnetismus an den Polen der Mitte eines Magnetstabes gebunden werden kann, desto mehr freier Magnetismus an den Endpolen wird bestehen müssen. Man kann also sagen, daß ein Magnet um so stärker ist, je mehr und je stärker

in seiner Mitte freier Magnetismus gebunden ist. In einem regelmässigen Magneten (der nur zwei Pole hat) darf an den Mittelpolen aber nur so viel Magnetismus seyn, als gebunden werden kann; denn bliebe hier Magnetismus frei, so stellte er Folgepole dar; alles also, was die Bindung des Magnetismus an den Mittelpolen befördert, vermehrt die freie Kraft an den Endpolen. Die Bindung des freien Magnetismus wird aber bekanntlich durch grosse Masse und durch grosse Weichheit des Stahls oder Eisens befördert. Darum ist die rhomboëdrische Form und die weiche Beschaffenheit der Mitte für einen Magneten die zweckmässigste Einrichtung. Die Richtigkeit dieser Ansicht wird durch den Versuch leicht bestätigt. Man verfertige sich aus einer und derselben Uhrfeder zwei gleich lange Magnete, einen *A*, in Form zweier gleichschenkliger Dreiecke, die mit der Basis zusammenhängen, den andern *B*, in Form zweier gleichschenkligen Dreiecke, welche mit der Spitze zusammenhängen. Hat man diese gleichschweren und gleichlangen aber verschieden geformten Stahlplättchen an einem und demselben Streichmagneten durch gleichviele Striche magnetisirt, so findet man durch die verschiedene Ablenkung, die beide auf eine Magnetnadel aus gleicher Entfernung hervorbringen, dass *A* sehr viel stärkere Pole hat als *B*. — Untersucht man die Vertheilung des Magnetismus in dem Magneten *B*, indem man ihn perpendikulär seiner Länge nach langsam an einem Pole einer Magnetnadel vorbeiführt, so findet man sogleich, dass er nicht zwei, sondern vier Pole hat, nämlich zwei an den beiden Enden *N* und *S* und zwei nahe der Mitte  $\sigma$  und  $\nu$ , dies- und jenseits derselben.

Man mag diesen Magneten auf was immer für eine Weise magnetisiren, man bringt es nie dazu, dass er nur zwei regelmässige Pole zeigt; immer finden sich in der Mitte auch zwei Pole, die freien Magnetismus zeigen. Die geringe Masse Stahl in seiner Mitte kann nämlich den freien Magnetismus der hier aneinander gränzenden Mittelpole nicht binden; derselbe bleibt frei und stellt Folgepole dar. Des-

halb kann dieser Magnet aber auch nicht stark seyn, denn da sich die ungleichnamigen freien magnetischen Fluida der Pole eines Magneten gegenseitig anziehen und zu vereinigen streben, und daran nur durch die zwischen ihnen liegenden coërcirenden Stahltheilchen verhindert werden, so wird im vorliegenden Falle  $\sigma$  und  $\nu$ , da sie frei sind und sich nicht gegenseitig binden, anziehend auf die Endpole  $N$  und  $S$  einwirken, und nur durch die zwischen  $\sigma$  und  $N$  und  $\nu$  und  $S$  liegenden coërcirenden Stahltheilchen verhindert werden, sich zu vereinen; binden sich dagegen  $\sigma$  und  $\nu$  vollständig, so findet ihrerseits keine Anziehung mehr zu  $N$  und  $S$  statt, sondern  $N$  und  $S$  streben jetzt unmittelbar sich zu vereinigen, aber sie werden durch die doppelte Entfernung von einander und durch die doppelte Masse coërcirender Stahltheilchen zwischen ihnen daran verhindert, weshalb jetzt bei  $N$  und  $S$  eine viel grössere Menge freien Magnetismus bestehen und sich mit der Coërcitivkraft im Gleichgewicht erhalten kann.

Hiernach verlohnte es sich vielleicht durch direkte Versuche zu erproben, ob ein hufeisenförmiger Magnet dadurch, daß man ihn im Bogen dicker als an den Schenkeln machte, eine stärkere und constantere Tragkraft annähme. Doch müßte hierbei berücksichtigt werden, daß man nicht durch Verbreitung, sondern durch Verdickung der Lamelle im Bogen die Stahlmasse vermehrte, weil im erstern Falle der äußere Umfang der Lamelle zu unverhältnißmäßig lang gegen die innere Seite würde, wodurch denn der Parallelismus der gleichstarken magnetischen Kräfte über der Breite der Schenkel verloren gehen dürfte, so daß an den äußern Seiten der Lamelle die größte Dichtigkeit des Magnetismus um viele Linien weiter vom Ende der Pole zu liegen käme, als an den innern Seiten der Lamelle, wodurch dann vielleicht wieder mehr geschadet, als genützt würde.

Ein anderes Mittel, ebenfalls nicht sowohl die Coërcitivkraft des Stahls zu vermehren, als vielmehr derselben zu Hülfe zu kommen, besitzen wir in der Methode, die Stahllamellen an einem kräftigen Magneten zu streichen



und sie mit *vorgelegtem Anker* abzunehmen; man erhält so eine außerordentliche Menge Magnetismus an den Polen *gebunden*. Aber ein Magnet mit vorgelegtem bindenden Anker ist zu nichts zu gebrauchen, als eine Last anzuhängen; — denn nimmt man den Anker einmal ab, so wird der Magnet, wie schon oben gezeigt wurde, um so mehr geschwächt, je größer die Menge des über das Verhältniß der Coërcitivkraft des Stahls an den Polen angehäuften und durch den Anker gebunden gehaltenen freien magnetischen Fluidums war. Zwischen diesen beiden Bindungen läßt sich nun aber ein Mittelweg auffinden und auf demselben ein nicht unbedeutender Vortheil gewinnen. Wenn man nämlich einen großen zusammengesetzten Magneten in einem gewissen Grade über das Verhältniß der Coërcitivkraft des Stahls, auf die bekannte, wiederholentlich besprochene Weise, magnetisirt und dann vor Abnahme des das Uebermaafs des an den Polen angehäuften freien Magnetismus bindenden Ankers ein verhältnißmäfsig starkes Eisenstäbchen in der Nähe der Pole quer über die Schenkel legt, und mittelst der, die einzelnen Lamellen zusammenhaltenden, Schrauben hier auf die Schenkel mit festschraubt, so wird dieses Quereisen, nachdem der größere Anker abgeschoben worden ist, bewirken, daß sich an den Polen eine größere Menge Magnetismus befindet, als ohne dasselbe durch die alleinige Coërcitivkraft des Stahls hier erhalten werden könnte. Dieses Quereisen unterstützt die Coërcitivkraft, indem es den, über das Gleichgewicht mit der Coërcitivkraft, angehäuften Magnetismus bindet.

Einerseits schadet nun dieses Quereisen, indem es einen Theil des freien Magnetismus *bindet* und verhindert, daß dieser ganz und ungetheilt auf den Traganker oder die Eisenkerne des Inductors einwirken kann, andererseits aber ist es Ursache, daß eine größere Menge Magnetismus an den Polen sich befindet, die ohne dasselbe durch die Coërcitivkraft allein da nicht erhalten werden könnte. Da nun aber eine große Eisenmasse, in die Nähe der Pole gebracht, den ganzen oder doch den größten Theil des freien Mag-

netismus derselben auf sich bezieht, und von einem kleineren daneben liegenden Eisen ablenkt, so leuchtet ein, daß dieses kleine Quereisen sehr viel mehr nützt, als es schadet. Es ist nämlich eine bekannte Thatsache, daß, wenn man eine große Eisenmasse gegen die Pole des Magneten gelegt hat, ein selbst sehr leichtes Stäbchen Eisen, welches man jetzt quer über die Pole legt, kaum oder gar nicht mehr angezogen und getragen wird, so daß man also sieht, daß die große Eisenmasse allen Magnetismus der Pole für sich in Anspruch nimmt. Beim Rotationsapparat also schadet es bei seiner, im Verhältniß zu der großen Eisenmasse der Inductionsrollenkerne, unbedeutenden Größe, nur höchst wenig, während diese den Polen gegenüberstehen, — wenn sie aber die Pole verlassen haben, nützt es sehr viel, weil es den Magnetismus der vom nahe gegenüberstehenden Eisen entblößten Pole jetzt erhält.

Es kommt natürlich alles darauf an, daß man bei dieser Einrichtung ein richtiges Verhältniß treffe, einmal in Beziehung auf das Maas des über das Verhältniß der Coërcitivkraft gehäuften Magnetismus des Magnets und dann auf die Stärke des miteingeschraubten, die Schenkel des Magneten verbindenden Quereisens. Ferner ist zu berücksichtigen, daß, wenn ein Magnet eine Last zu tragen bestimmt ist, dieses Quereisen auf eine der äußersten Lamellen geschraubt werden muß; beim Magneten des Rotationsapparats dagegen, wo die stärkste Einwirkung des Magnets auf die Eisenkerne des Inductors dann stattfinden muß, wenn sie bei den Polen ankommen und fortgehen, muß dieses Quereisen nicht auf der obern oder untern, sondern auf der Mittellamelle befestigt seyn.

Welches Resultat nun die zweckmäßige Anbringung eines solchen Quereisens gewährt, will ich durch einige Versuche, welche ich mit meinem 27 pfündigen Magneten angestellt habe, zeigen; denn für kleinere Magnete ist die angegebene Einrichtung ganz unpassend, weil bei ihnen ein ganz anderes Verhältniß des Gleichgewichts zwischen Coërcitiv-

citivkraft und freiem Magnetismus der Pole besteht, — nämlich ein viel günstigeres.

Wenn ich diesen Magneten durch einfaches Streichen jeder einzelnen Lamelle an einem Elektromagneten und Abnehmen derselben mit vorgelegtem Anker magnetisirte (was man wohl eine Eisenmagnetisirung nennen könnte, weil der größte Theil des so an den Polen angehäuften Magnetismus nicht durch die Coërcitivkraft des Stahls auseinander gehalten, sondern dort durch das weiche Vorlegeeisen gebunden wird), so trug er vor Abnahme des Ankers 250 Pfund. Nach einmaliger Abnahme des Ankers vermochte er kaum noch 130 Pfund zu tragen.

Bei einer zweiten Magnetisirung wurden die einzelnen Lamellen ohne vorgelegten Anker vom Streichmagneten abgenommen, dann aber noch in der Nähe der Pole des Streichmagneten und diesen genau gegenüber mit einem dünnen Eisenstäbchen von der Stärke eines gewöhnlichen Bleistifts versehen und paarweise zusammengelegt, darauf ein Quereisen von einem halben Zoll Breite und zwei Linien Dicke, in diesem Falle, auf die oberste Lamelle gelegt, und mit den sämmtlichen Lamellen zusammen festgeschraubt.

Nachdem jetzt die Eisenstäbchen von den Lamellen eins nach dem andern abgeschoben waren, wurde ein 6 Pfd. schwerer Trageanker gegen die Pole gelegt. Der Magnet trug jetzt 200 Pfund. Nachdem der Anker durch Zulegen von 5 Pfund viermal kurz hintereinander abgerissen worden war, wobei der Magnet gewaltsam erdröhnte, trug er nichtsdestoweniger immer wieder 200 Pfund. Dieselbe constante Tragkraft zeigte der Magnet, wenn er im Ganzen nach der unter §. 6. angegebenen Methode magnetisirt worden war. Das Quereisen wurde nach geschעהner Magnetisirung und während die Pole des Magnets etwa 3 Zoll weit von den gegenüberstehenden Polen des erregten Elektromagnets entfernt standen, auf die oberste Lamelle gelegt und festgeschraubt.

Bei Magneten mit Armaturen, die ein für allemal festgenietet sind und die zu Magnetelektromotoren dienen sollen, muß die Mittellamelle an ihrer Innenseite, etwa 16 bis

18 Linien von den Polflächen entfernt, zwei vorstehende Lappen mit Schraubenlöchern haben, auf welche das bogenförmige Quereisen festgeschraubt werden kann, damit für die Welle des Inductors Raum bleibt. Statt dessen kann man auch zwei viereckige, mit diesen Lappen versehene, dünne Eisenplatten, welche die Breite der Schenkel des Magneten haben, und nach vorn bis an die Polflächen reichen, zwischen der mittelsten und der nächsten Lamelle mit einnieten, um auf diese, nach innen vorstehende, Lappen das bogenförmige Quereisen festzuschrauben.

#### B. Die Eisenkerne der Inductionsrollen.

Hr. Stöhrer nimmt als Material zu den Eisenkernen „mit sicherem, gutem Erfolge“ das beste schlesische Rund-eisen, nachdem es sorgfältig ausgeglüht worden ist. Ob statt dessen gut ausgeglühte und in sich isolirte Eisendrahtbündel vorzuziehen seyn, hat er nicht erwähnt. — Hr. Professor Petrina sagt in seiner Brochüre: *Magneto-elektrische Maschine von der vortheilhaftesten Einrichtung* etc. Linz 1844, in dieser Beziehung nichts, als „die Eisenkerne bestehen entweder aus massiven sehr weichen Eisenstücken oder aus Bündeln von sehr gut ausgeglühtem Eisendrahte u. s. w.“ Eine auf Versuche gestützte Erfahrung über den Vorzug der massiven oder Drahtbündel-Kerne bei diesen Maschinen, scheinen von ihnen also nicht gemacht worden zu seyn. Der Theorie nach sollten auch bei diesen Maschinen Drahtbündel den massiven Eisenkernen vorzuziehen seyn, weil die Oberfläche der letztern so wirkt, wie geschlossene Blechcylinder um Eisendrahtbündel, in welchen bekanntlich beim entstehenden und verschwindenden Magnetismus der Kerne elektrische Ströme inducirt werden, welche die Induction in den umgebenden Drahtspiralen schwächen. Für den Vorzug der Eisendrahtbündel scheinen auch die Versuche von Barlow zu sprechen, wonach die magnetische Induction des weichen Eisens, durch den terrestrischen Magnetismus, nicht von der Masse sondern nur von der Oberfläche abhängt; sowie auch die Untersuchungen von

Jacobi und Lenz, wonach, „wenn es sich darum handelt, Inductionsströme durch elektromagnetische Erregung des weichen Eisens zu erzeugen, es in ökonomischer Beziehung vortheilhaft ist, sich der Eisenstangen von gröfserer Anzahl, aber von geringerem Durchmesser, zu bedienen, statt nur eine einzige Eisenstange, aber von vielfachem Durchmesser, zu wählen; vorausgesetzt nämlich, dafs man auf eine gewisse Länge beschränkt ist. Soll z. B. ein  $n$ facher Magnetismus erzeugt werden; so bedürfte man im erstern Falle nur eines  $n$ fachen, im letztern Falle aber eines  $n^2$ fachen Gewichts an Eisen“. (Vergl. diese Annalen Bd. 61. S. 263.)

Ich weifs wohl, dafs dies von Jacobi und Lenz entdeckte Gesetz zunächst nur auf massive *elektromagnetisirte* Eisenstangen bezogen wird, allein ich glaube, dafs man es auch auf Eisendrahtbündel wohl anwenden darf, insofern solche mit *einer* Drahtspirale umgebene Drahtbündel als einzelne mit Inductionsspiralen umgebene dünne Eisenstangen angesehen werden können, bei denen nur der Unterschied stattfindet, dafs ein Theil dieser Eisendrähte in nähern, ein anderer Theil in weiterm Abstände von den umgebenden Spiralwindungen liegen.

Mit einem gröfsern magnetoelektrischen Rotationsapparate, bei dem in die Inductionsspiralen verschiedenartige Eisenkerne beliebig eingesetzt werden konnten, und welcher im Jahre 1844 in der Gewerbeausstellung zu Berlin ausgestellt war, habe ich vor mehreren Jahren vielfache Versuche mit massiven Eisenkernen, Drahtbündelkernen und Blechcylindern, geschlossenen und aufgeschlitzten, angestellt, und mich durch diese Versuche überzeugt, dafs auch bei diesen Maschinen weiche, unter sich gut isolirte Eisendrahtbündel, den massiven Eisencylindern in jeder Beziehung, sowohl, wenn es sich darum handelt, eine grofse Stromgröfse, als auch eine grofse Stromspannung hervorzubringen, also bei kurzen dicken sowohl als auch bei langen dünnen Inductionsspiralen, bei Weitem vorzuziehen sind. Hr. Prof. Dove behauptet zwar das Gegentheil; in seinen

„Untersuchungen im Gebiete der Inductionselektricität. Berlin 1842“. Seite 58, sagt Derselbe: „Das Endergebnis der angestellten sehr weitläufigten Versuchsreihe war, dafs in Beziehung auf physiologische Wirkung, Erwärmung, Ablenkung der Galvanometernadel, Magnetisiren des weichen Eisens, chemische Zersetzung und Funken der massive Cylinder überwiegt über eiserne Drahtbündel. Wirkt nämlich ein Drahtbündel in der einen Rolle einem massiven Cylinder entgegen, so werden mit Vermehrung der Drähte die Erschütterungen immer schwächer“. Ueber den hier angewandten Apparat siehe ebendasselbst S. 57. — Ich kann nur einfach sagen, dafs ich bei meinem Apparate es nicht so gefunden habe. Inductionsrollen mit Kernen aus Eisendrahtbündeln lassen sich sehr solide herstellen, wenn man folgendermassen verfährt.

Zwei genau abgedrehte etwa 3 Linien dicke runde eiserne Scheiben, von etwas gröfserem Durchmesser als die Eisendrahtkerne werden sollen, haben auf einer Seite in der Mitte einen dicken Zapfen, mittelst dessen sie auf die Ankerplatte durch eine Schraube befestigt werden können, auf der andern Seite 3 in gleicher Entfernung unter sich und vom Mittelpunkt der Scheibe genau senkrecht eingeschraubte dickere Eisendrähte, von der Länge der Drahtbündel. Auf diese 3 feststehende Eisendrähte werden nun die locker zusammengebundenen Bündel von dünnen Eisendrähten, welche alle gleich lang und konisch zugeschliffen seyn müssen, etwa so, wie es bei den gewöhnlichen Haarnadeln zu geschehen pflegt, aufgesteckt und durch Klopfen und Rütteln auf die Eisenscheibe hinabgedrückt, so dafs alle die Eisenscheibe berühren, zu dieser senkrecht stehen und genau einen etwas dünneren Cylinder bilden, der durch festumgeschnürte Eisendrähte in seiner Stellung festgehalten wird. Jetzt stellt man das Ganze über eine Spirituslampe und erhitzt es so, dafs Siegellack, das man darauf legt, schmilzt und durch die ganze Masse des Drahtbündels sich hineinzieht. Nach dem Erkalten nimmt man die umschnürenden Eisendrähte von dem jetzt soliden Cy-

linder hinweg und schiebt und kittet zwei ringförmige Holz-scheiben, von denen die untere durch Anliegen gegen den vorstehenden Rand der Eisenscheibe, die obere durch 3 oder 4 etwas umzubiegende Drähte des Drahtbündels, welche in die äußere Fläche des Holzringes versenkt sind, in ihrer Lage erhalten werden. Jetzt kann man, der größern Genauigkeit wegen, diese so vorgerichteten Rollen noch auf die Drehbank nehmen, die Holzringe genau abdrehen und so, daß die freien Enden der Drahtbündel etwa 1 Linie aus den Holzringen hervorragen. Zugleich ebnet man durch Feilen und Schleifen diese Stirnseiten der Eisendrahtbündel so, daß, wenn sie auf die Ankerplatte aufgeschraubt worden sind, beide genau in einer Ebene zu liegen kommen und möglichst nahe vor den Polen des Magnets rotiren können. Nachdem jetzt die Inductionsspiralen auf diese Eisendrahtbündel zwischen den beiden Holzringen aufgewickelt sind, hat man eben so solide Inductionsrollen, wie die sind, welche massive Eisenkerne haben.

#### C. Der Commutator.

Der Stöhrer'sche Commutator giebt gleichgerichtete *Trennungsströme* — und hat dadurch den Vorzug vor dem Oertling'schen Commutator, der bei einer Umdrehung des Inductors zwei in *entgegengesetzte Richtung* gehende *Trennungsströme* giebt. Handelt es sich aber darum, einen gleichgerichteten *ununterbrochenen* Strom zu haben, so ist dagegen der Oertling'sche Commutator dem Stöhrer'schen vorzuziehen, denn dieser giebt zwar einen gleichgerichteten, keinesweges aber einen *ununterbrochenen* Strom. Der Grund hiervon liegt darin, daß bei dem Stöhrer'schen Commutator die Stromwechselungs-Vorrichtung mit der Stromunterbrechungs-Vorrichtung in Eins vereint sind, wogegen bei dem Oertling'schen Commutator diese Vorrichtungen von einander getrennt, benutzt werden können. Der Oertling'sche Commutator muß so construirt seyn, daß die halbkreisförmigen Metall-Stücke der beiden Commutatorwalzen, welche die beiden Enden der Inductionsspirale repräsentir-



ren, nicht vollständig, sondern etwas weniger, die Holzeinsätze dagegen etwas mehr als den vollen halben Umfang der Walzen bilden, und daß die beiden gespaltenen Federn, von denen eine oben, die andere diametralentgegen gesetzt unten auf den Walzen aufliegt, nicht einen größern Abschnitt des Umfangs der Walzen berühren, sondern daß die beiden Arme derselben nur in einer schmalen Linie, parallel der Axe der Walze, aufliegen, dergestalt, daß bei der Umdrehung des Inductors die Arme dieser Federn niemals das Metall *beider* Walzen gleichzeitig berühren können, andererseits aber auch, daß in dem Moment, wo die Federn das Metall der Walzen wechseln, nicht eine zu große Zeit vergeht, während welcher die Federarme gleichzeitig auf den Holzeinsatz zu liegen kommen. Im ersten Falle, wenn die Federn gleichzeitig das Metall *beider* die Spiraldrahtenden bildenden Walzen berührten, würde die Inductionsspirale durch diese Federn selbst geschlossen und der Strom ginge also, so lange diese Schließung dauert, durch diese Federn selbst, und nicht durch die meistens größern Widerstand leistende Vorrichtung, welche zwischen die Federhalter eingeschaltet ist und durch die man den Strom zu führen beabsichtigt, z. B. durch das zu zersetzende Wasser oder durch die Spirale des zu erregenden Elektromagneten. Im andern Falle, wenn die Federn, beim Wechseln des Metalls der beiden Walzen, gleichzeitig längere Zeit mit beiden Armen auf dem Holzeinsatz zu liegen kämen, würde die Inductionsspirale während dieser Zeit gar nicht geschlossen, und es träte eine Unterbrechung des Stroms in der zwischen die Federhalter eingeschalteten Vorrichtung, durch die der Strom beabsichtigtermassen ununterbrochen geleitet werden soll, ein. Sowohl dieses schädliche Schließen der Inductionsspirale durch die Federn selbst, als andererseits das gänzliche Sistiren des Stroms dadurch, daß keiner der Federarme einen kleinen Zeit-Moment hindurch das Metall einer der beiden Walzen berührt, wird bei dem Oertling'schen Commutator ganz vermieden. Soll mittelst dieses Commutators der Oeff-

nungsstrom (Trennungsstrom, *Extracurrent*) hervorgebracht werden, so werden bekanntlich anstatt der gespaltenen, zwei einfache Federn eingesetzt, von denen jede das Metall ihrer Walze fortwährend berührt, und dann noch eine dritte, die intermittirende Feder, zu Hülfe genommen, welche das Schließen und Oeffnen der Spirale rechtzeitig bewirkt, so daß jetzt durch die zwischen die Federhalter eingeschaltete Vorrichtung z. B. Kohlenspitzen oder durch den menschlichen Körper, der Trennungsstrom hindurchgeht, aber, wie erwähnt, in alternirender Richtung.

Hr. Stöhrer will natürlich auch, „daß der ursprünglich bei einer Umdrehung zweimal verschieden laufende Strom vollkommen in einen *ununterbrochen* nach derselben Richtung fortlaufenden umgewandelt werde“, — aber die Einrichtung seines Commutators ist diesem Zwecke durchaus hinderlich. Die stählernen Halbkreisscheiben seines Commutators, welche die Enden der Inductionsspirale repräsentiren, sind nämlich etwas *größer* als volle Halbkreise, so daß „die Enden derselben einander etwas überragen“. Die gespaltenen Federn kommen also bei der Umdrehung des Commutators nothwendig eine kurze Zeit hindurch mit beiden Halbscheiben, die mit den entgegengesetzten Spiraldrahtenden in Verbindung stehen, gleichzeitig in Berührung, und bilden hier eine kurze, beinahe unmittelbare Schließung der Inductionsspirale, wodurch also nothwendig bewirkt wird, daß der Strom in der zwischen die Federhalter eingeschalteten Vorrichtung, durch die beabsichtigtermaßen der Strom ununterbrochen hindurchgehen soll, eine Zeit lang ganz aufhört. Da nun bei der einfachen Stöhrer'schen Maschine, bei einer Umdrehung des Inductors und mithin des Commutators, die gespaltenen Federn zweimal eine Schließung der Inductionsspirale durch sich selbst herbeiführen, bei der zusammengesetzten großen Maschine aber bei einer Umdrehung sogar dreimal, so leuchtet ein, wie wenig zweckmäßig dieser Commutator ist, wenn es sich darum handelt, einen *ununterbrochenen* Strom hervorzu-  
bringen.

Hierin liegt auch wohl der Grund, warum der Strom der großen zusammengesetzten Stöhrer'schen Maschine so wenig geeignet ist einen Elektromagneten kräftig zu erregen. Gerade der Elektromagnet bedarf, um eine größere Last zu tragen, eines möglichst absolut ununterbrochenen Stroms, weil er wohl ein kleineres Gewicht zu tragen vermag, wenn auch der Strom in seiner Spirale aufgehört hat, nicht aber ein größeres. Der Strom der Stöhrer'schen Maschine vermag vielleicht, so lange er *fortbesteht*, den angewandten Elektromagneten so stark zu erregen, daß er einen halben Centner trägt, wenn der Strom aber aufhört durch die Spirale des Elektromagneten zu kreisen, so dürfte derselbe wohl nur noch 10 bis 18 Pfund tragen können. Da nun, wie oben gezeigt worden ist, der Stöhrer'sche Commutator bei einer Umdrehung die Inductionsspirale dreimal durch sich selbst schließt, so wird der Elektromagnet den halben Centner, welchen er während seiner Erregung tragen kann, bei jeder Umdrehung des Commutators dreimal fallen lassen müssen, während er wohl ein Gewicht von 18 Pfund auch unerregt noch ferner zu tragen vermag.

Das Resultat ist also, daß der Elektromagnet, durch den großen zusammengesetzten Stöhrer'schen Apparat erregt, in Wirklichkeit nur das unbedeutende Gewicht von 18 Pfunden *anhaltend* zu tragen im Stande ist, wogegen mein einfacher Magnetelektromotor mit einem sorgfältig eingerichteten Oerling'schen Commutator einen kleinern Elektromagneten so stark erregt, daß er einen Centner, und einen größeren, daß er 260 Pfund zu tragen vermag.

Die Einrichtung des Stöhrer'schen Commutators mag für elektrolytische Operationen günstiger seyn, als für die Erregung eines Elektromagneten, einmal weil eine sehr kurze Unterbrechung des Stroms die elektrolytische Thätigkeit nicht sogleich unterbricht, da sich bekanntlich diese Thätigkeit noch eine kurze Zeit über die Dauer des Stroms hinaus fortsetzt, dann aber auch zweitens, weil durch diesen Commutator nicht nur der, bei einer Umdrehung des Inductors zwar dreimal auf sehr kurze Zeit unterbrochene,

gleichgerichtete primäre Strom, sondern auch der, nach jeder Unterbrechung dreimal erfolgende secundäre Oeffnungsstrom (*extracurrent*) durch den Elektrolyten hindurch geführt wird und zwar in gleicher Richtung mit dem primären Strom. Da nämlich die Federn nach jeder Schließung der Inductionsspirale durch sie selbst, während dessen der Strom im Elektrolyten aufhört, beim Wiedereröffnen der Spirale ihrerseits, die, die beiden Enden der Spirale repräsentirenden eisernen Scheiben des Commutators *wechseln*, so wird der secundäre Strom, der ursprünglich immer die entgegengesetzte Richtung des primären hat, hierdurch auch wieder ausgewechselt, mithin mit dem primären Strome nach einer Richtung hin durch den Elektrolyten geführt.

Der Strom der Stöhrer'schen Maschine ist also, wie man sieht, ein sehr complicirter: es kreist durch die zwischen die Federhalter eingeschaltete Vorrichtung einmal der primäre gleichgerichtete Strom, dieser hört aber dreimal bei einer Umdrehung des Inductors auf kurze Zeit auf, nach dem jedesmaligen Aufhören des Stroms tritt nun der momentane, weit stärkere, secundäre Strom, abermals in gleicher Richtung mit dem primären, ein, — und dieser setzt sich dann wieder in dem schwächern primären Strome fort u. s. w. Für die elektrolytische Zersetzung mag nun dieses abwechselnde Ab- und Zunehmen der Stärke, so wie auch das momentane Aufhören des Stroms nicht hinderlich seyn, wenn es sich nur um die Gröfse der Zersetzung handelt, — für die Erregung eines Elektromagneten ist dieser Strom aber ganz unpassend.

IV. *Ueber die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure, und über die Trennung derselben von Basen; von Heinrich Rose.*

**B**ekanntlich gehören die quantitativen Untersuchungen der Verbindungen, welche Phosphorsäure enthalten, zu den schwierigsten Aufgaben in der analytischen Chemie. Die Schwierigkeiten wachsen in dem Maasse, als die mit der Phosphorsäure verbundenen Basen zahlreich sind. Denn die verschiedenen phosphorsauren Salze, wenn sie auch alle dieselbe Modification der Säure, die *a* Phosphorsäure enthalten, verhalten sich oft gegen gewisse Reagentien sehr ungleich, und werden nicht alle auf eine gleiche Weise zerlegt, wenn sie der Behandlung einer und derselben zerlegenden Substanz unterworfen werden.

Das Verhalten der *a* und *b* Phosphorsäure gegen Reagentien weicht in vielen Fällen so sehr von dem der gewöhnlichen Phosphorsäure ab, daß man oft zur Abscheidung jener andrer Methoden sich bedienen muß, als bei der Bestimmung dieser. In den meisten Fällen ist es aber vortheilhaft, bei quantitativen Untersuchungen jene Modificationen in die gewöhnliche Phosphorsäure zu verwandeln, wodurch die Bestimmung der Phosphorsäure wesentlich vereinfacht wird.

Man stößt ganz besonders auf Schwierigkeiten hinsichtlich der quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure bei der Untersuchung der Asche organischer Körper, die immer Phosphorsäure, und diese häufig als wichtigsten Bestandtheil enthalten. Durch sie werden die quantitativen Analysen dieser Aschen bisweilen so verwickelt, daß die Resultate derselben sehr oft, auch wenn sie sonst von bewährten Chemikern herrühren, unzuverlässig sind.

Die Hauptursache dieser Schwierigkeiten liegt unstreitig darin, daß wir keine Methode kennen, durch welche wir in einer complicirt zusammengesetzten Substanz die Phos-

phorsäure so trennen können, dafs man nach Abscheidung derselben die übrigen Bestandtheile leicht und sicher auf ähnliche Weise bestimmen kann, wie diefs z. B. nach Abscheidung der Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure der Fall ist, wenn diese auch mit sehr vielen Basen und auch mit andern Säuren verbunden sind.

Es war daher mein Hauptzweck, als ich anfang mich mit der quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure gründlich zu beschäftigen, eine Methode aufzufinden, durch welche man in Mischungen von phosphorsauren Salzen, die jedwede Modification der Phosphorsäure enthalten, diese Säure so abscheidet, dafs sie nicht nur mit grofser Genauigkeit ihrer Menge nach bestimmt werden kann, sondern dafs man nach Abscheidung derselben auch die Basen genau, leicht und ohne durch die Abscheidungsmittel der Phosphorsäure verunreinigt zu werden, zu untersuchen im Stande ist.

Ich werde bei dieser Arbeit zuerst der Methoden Erwähnung thun, deren man sich bisjetzt zur Trennung der Phosphorsäure von den Basen bedient hat, und den Grad ihrer Anwendbarkeit beurtheilen; später will ich die auführen, die ich selbst für diesen Zweck vorschlage.

#### Bestimmung der Phosphorsäure.

Wenn Phosphorsäure, allein im Wasser aufgelöst, ihrer Menge nach bestimmt werden soll, so kann diefs bei jeder Modification der Säure am besten auf die Weise geschehen, dafs man sie mit einer gewogenen Menge frisch ausgeglühten Bleioxyds abdampft, und die abgedampfte Masse glüht. Die Auflösung darf keine Basen enthalten und aufser Phosphorsäure dürfen nur Salpetersäure, oder andere Säuren zugegen seyn, die von dem Bleioxyd durch die Hitze gänzlich verjagt werden können.

Gewöhnlich geschieht die Bestimmung der Phosphorsäure, wenn sie in einer Flüssigkeit neben feuerbeständigen oder flüchtigen Basen, und vielen andern Säuren enthalten ist, auf die Weise, dafs man sie als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällt. Bei dieser Fällung sind aber

bei weitem mehr Vorsichtsmaafsregeln zu nehmen, als wenn die Magnesia in einer Auflösung durch phosphorsaures Natron und Ammoniak ebenfalls als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia abgeschieden werden soll.

Vor allen Dingen mufs man bestimmt wissen, dafs die Säure als <sup>c</sup>Phosphorsäure in der Auflösung enthalten sey, denn nur diese kann vollständig als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia abgeschieden werden. Nachdem man ferner zu der Auflösung schwefelsaure Magnesia, Ammoniak und eine hinreichende Menge von Salmiak (zur Auflösung des Magnesiahydrats) hinzugefügt hat, darf man das Ganze nicht stark erhitzen, noch weniger kochen, weil sonst Magnesiahydrat gefällt werden kann, sondern nur bis  $+ 30^{\circ}$  C. erwärmen und mufs nach einigen Stunden filtriren. Es ist bekannt, dafs man das Salz, nach Fressenius Vorschlag, nicht mit reinem, sondern mit ammoniakalischem Wasser auswaschen mufs. Gegenwart einer grofsen Menge von ammoniakalischen oder von andern Salzen hat keinen Einfluss auf die Fällung des phosphorsauren Ammoniak-Magnesia.

Auf welche Weise die Modificationen der <sup>a</sup> und <sup>b</sup>Phosphorsäure in <sup>c</sup>Phosphorsäure umgewandelt werden können, hat Hr. Weber schon vor einiger Zeit ausführlich auseinandergesetzt <sup>1)</sup>.

Wenn die Phosphorsäure in einer Flüssigkeit als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt werden soll, so darf zur Uebersättigung statt des reinen Ammoniaks nicht eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak angewandt werden. Es scheidet sich dann kohlen saure Ammoniak-Magnesia ab, die langsam sich absetzt, oft die Wände des Glases überzieht und sternförmige Krystallgruppen bildet. Sie kann oft keine Phosphorsäure enthalten, die sich erst als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia absondert, wenn eine gewisse Menge von reinem Ammoniak hinzugefügt wird <sup>2)</sup>.

1) Poggendorff's Ann. Bd. 73, S. 137.

2) Das Salz, welches sich absondert, wenn zu einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, mit Chlorammonium versetzt, eine Auflösung von kohlen saurem Ammoniak gesetzt wird, wird verschieden zusammenge-



# Abscheidung der Basen von der Phosphorsäure mittelst Schwefelammoniums.

Die Metalloxyde, welche in ihren Auflösungen oder im frisch gefällten Zustande durch Schwefelammonium in Schwesetst angenommen. Nach einer Untersuchung von Hrn. Weber, welche aber nicht wiederholt worden ist, besteht dasselbe, nachdem es bei gewöhnlicher, oder bei sehr wenig erhöhter Temperatur getrocknet worden war, im Hundert aus:

Magnesia	21,35
Ammoniak	7,07
Kohlensäure	30,15
Wasser	41,43
	<hr/> 100,00.

Kohlensäure, Magnesia und Ammoniak, (letzteres als Ammoniumplatinchlorid) waren direkt, das Wasser aber aus dem Verluste bestimmt worden. Es ist zweifelhaft, in welcher Verbindung man sich das Ammoniak denken soll. Das Einfachste wäre, es als kohlen-saures Ammoniumoxyd in der Verbindung anzunehmen. Ich habe indessen in einer früheren Abhandlung zu zeigen gesucht, daß ein neutrales kohlen-saures Ammoniumoxyd in fester Form nicht besteht, (Pogg. Annalen, Bd. 46, S. 373) und daß das wasserfreie kohlen-saure Ammoniak (Carbonat-Ammon,  $\text{N H}^3 \text{C}$ ) Verbindungen mit kohlen-saurem Ammoniumoxyd, also auch wohl mit andern Salzen eingehen kann, in welchen es als Paarling anzusehen ist.

Jene Zusammensetzung würde am besten der complicirt erscheinenden Formel:  $5 \text{ Mg C} + 2 \text{ N H}^3 \text{ C} + 21 \text{ H}$  entsprechen. Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung im Hundert ist folgende:

Magnesia	21,50
Ammoniak	7,08
Kohlensäure	32,08
Wasser	39,36
	<hr/> 100,00,

welche hinsichtlich des Magnesia- und Ammoniakgehalts sehr gut mit der gefundenen Zusammensetzung übereinstimmt, weniger genau hinsichtlich des Kohlensäuregehalts, von dem leicht ein Theil beim Trocknen sich verflüchtigt haben konnte. Nimmt man aber das Ammoniak als kohlen-saures Ammoniumoxyd im Salze an, und betrachtet letzteres als ein Doppelsalz von neutraler kohlen-saurer Magnesia mit kohlen-saurem Ammoniumoxyd und Wasser, so würde es vielleicht nur 18 Atome von letzterem enthalten, wodurch die berechnete Zusammensetzung um etwas sich ändern würde. — In jedem Falle verdient der Gegenstand noch eine genauere Untersuchung.

fehmetalle verwandelt werden, die sich in einem Ueberschuss des Schwefelammoniums nicht auflösen, pflegt man häufig durch dieses Reagenz von der Phosphorsäure zu trennen. Wenn das Gemenge der phosphorsauren Salze neben solchen Metalloxyden auch Magnesia oder alkalische Erden enthält, so werden diese als phosphorsaure Salze mit den Schwefelmetallen gemengt gefällt, weshalb diese Methode gewöhnlich nur bei Abwesenheit solcher Basen angewandt wird. Aber auch in diesem Falle bedient man sich ihrer selten, wenigstens bei quantitativen Analysen und mehr bei qualitativen Untersuchungen, wo diese Methode der Abscheidung auch oft zweckmäfsig ist. Am häufigsten ist bei den phosphorsauren Basen Eisenoxyd, aber dieses gerade ist, wenn man es in Schwefelmetall verwandelt hat, bekanntlich von allen Schwefelmetallen am schwierigsten abzusondern.

Um zu sehen, ob wirklich das Eisenoxyd durch Schwefelammonium vollkommen in Schwefeleisen verwandelt wird, und kein Rückstand von Phosphorsäure in demselben bleibt, wurde einfach basisches phosphorsaures Eisenoxyd,  $\text{Fe}^{\text{P}}$ , in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Auflösung mit Ammoniak übersättigt, und darauf mit Schwefelammonium versetzt. Der Niederschlag blieb 24 Stunden stehen, ehe er filtrirt wurde. Auf die bekannte Weise wurde er in Eisenoxyd verwandelt. In der vom Schwefeleisen filtrirten Flüssigkeit wurde, ohne vorher das Schwefelammonium zu zerstören, die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Hr. Weber hat auf diese Weise zwei Analysen angestellt und folgende Resultate erhalten:

I. 1,322 Grm. des phosphorsauren Eisenoxyds gaben 0,652 Grm. Eisenoxyd und 1,044 Grm.  $\text{Mg}^{\text{P}}$ .

II. 1,055 Grm. gaben 0,543 Grm. Eisenoxyd und 0,812 Grm.  $\text{Mg}^{\text{P}}$ .

	I.	II.	Berechnet.
Eisenoxyd	49,31	51,47	52,31
Phosphorsäure	50,00	50,61	47,69
	<u>99,31</u>	<u>102,08</u>	100,00.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, wie schwierig es ist, das Eisenoxyd von der Phosphorsäure auf die Weise genau zu scheiden, daß man es in Schwefeleisen verwandelt. Es zeigte sich, daß das abgeschiedene Schwefeleisen frei von Phosphorsäure war, denn das erhaltene Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Weinsteinsäure versetzt, mit Ammoniak übersättigt und mit einer Auflösung einer Mischung von schwefelsaurer Magnesia und Salmiak behandelt, gab keine Spur von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Dagegen enthielt die geglühte phosphorsaure Magnesia noch Eisen. Sie entwickelte bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure einen Geruch nach Schwefelwasserstoff, die Auflösung gab mit Ammoniak und Schwefelammonium einen graugefärbten Niederschlag, mit Kaliumeisencyanür eine bläuliche Färbung, und mit Schwefelcyankalium eine rothe Farbe.

Das Resultat dieser Versuche muß auffallend erscheinen, da man gewiß allgemein der Meinung ist, daß Metalloxyde durch keine Reagentien so vollständig abgeschieden werden, als durch Schwefelwasserstoffgas und durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle.

Es schien mir wahrscheinlich, daß ein besseres Resultat erreicht werden kann, wenn die Umwandlung des Eisenoxys in phosphorsaures Eisenoxyd in Schwefeleisen auf trockenem Wege geschehe. Indessen auch auf diese Weise wurde kein besseres Resultat erhalten.

Hr. Weber hat darüber folgende Versuche angestellt. Es wurden phosphorsaures Eisenoxyd,  $\text{Fe P}$  mit der dreifachen Menge von hohlensaurem Natron und Schwefel gemengt und in einem kleinen Porcellantiegel erhitzt. Es war nicht möglich das Ganze durch die stärkste Hitze, die man vermittelt einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge her-

vorbringen konnte, in den glühenden Fluß zu bringen. Nach dem Erkalten wurde die zusammengesinterte Masse in heißem Wasser aufgeweicht, und das Schwefeleisen abfiltrirt. Er hatte größtentheils eine ganz krystallinische Beschaffenheit, und widerstand ziemlich hartnäckig der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure. Es war dieß also ein höheres Schwefeleisen, wahrscheinlich von der Zusammensetzung des Schwefelkieses. Ungeachtet seiner krystallinischen Beschaffenheit liefs er sich doch nicht mit reinem Wasser und selbst auch nicht mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser aussüßen, denn das abfiltrirte Waschwasser war dann grünlich gefärbt; es mußte zum Auswaschen mit vielem Wasser verdünntes Schwefelammonium angewendet werden. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in Chlorwasserstoffsäure wurde es beim Zutritt der Luft geglüht, sodann in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und durch Ammoniak das Eisenoxyd gefällt. Bei der Prüfung zeigte es sich ganz frei von Phosphorsäure. — Die Phosphorsäure wurde auf die gewöhnliche Weise als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Die Versuche gaben eben so wenig genaue Resultate, wie die durch Schwefelammonium erhaltenen.

In einem Versuche gaben 1,220 Grm.  $\text{Fe}^{\ddot{\text{P}}}$  0,606 Grm. Eisenoxyd und 0,596 Grm.  $\text{Mg}^2 \text{P}$ .

In einem zweiten Versuche wurden durch 1,292 Grm.  $\text{Fe}^{\ddot{\text{P}}}$  0,636 Grm. Eisenoxyd und 0,954 Grm.  $\text{Mg}^2 \text{P}$  erhalten.

	I.	II.
Eisenoxyd	49,67	49,22
Phosphorsäure	48,85	46,83
	<hr/> 98,52	<hr/> 96,05.

Es ist übrigens zu bemerken, daß besonders sich das Schwefeleisen mit großer Schwierigkeit aus einer phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit scheiden läßt. Bei andern Schwefelmetallen hat man in dieser Hinsicht weniger zu befürchten.

**Abscheidung der Phosphorsäure durch Eisenoxyd nach der Methode von Berthier.**

Diese bekannte Methode wird häufig bei quantitativen Untersuchungen angewandt. Sie beruht darauf, daß die Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd gänzlich durch Ammoniak gefällt werden kann, aber nur wenn dieses Oxyd in einem sehr großen Ueberschuß zugegen ist.

Es wurden mehrere Versuche angestellt, um zu sehen, wie groß die Menge des Eisenoxyds gegen die der Phosphorsäure seyn muß, damit dieß gänzlich durch Ammoniak gefällt werden könne. Berthier giebt an, daß auf zwei Theile Phosphorsäure das Eisenoxyd von einem Theile metallischen Eisens nöthig sey. Wird zu wenig von der Eisenoxydauflösung zur Flüssigkeit gesetzt, so daß kein basisch phosphorsaures Eisenoxyd entstehen kann, so wird durch das Ammoniak phosphorsaures Eisenoxyd aufgelöst.

Es ist ein Unterschied, ob die Säure als Pyrophosphorsäure oder als Phosphorsäure durch Eisenoxyd gefällt werden soll.

Setzt man zu einer Auflösung, welche Phosphorsäure enthält, z. B. zu einer Auflösung des krystallisirten phosphorsauen Natrons, eine salpetersaure Eisenoxydlösung hinzu, welche die Hälfte am Gewicht an metallischem Eisen von dem der Phosphorsäure enthält, und übersättigt darauf mit Ammoniak, so ist die abfiltrirte Flüssigkeit noch gelb gefärbt. Setzt man auch selbst noch einmal so viel Eisenoxyd hinzu, als schon genommen worden ist, so ist zwar, nachdem man von Neuem mit Ammoniak übersättigt hat, die abfiltrirte Flüssigkeit fast farblos; wird sie aber mit Schwefelammonium versetzt, so wird sie, wenn auch nicht sogleich, doch schon nach einer halben Stunde grün, und setzt nach längerer Zeit schwarze Flocken von Schwefeleisen ab. — Wird ferner der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgüßt, so fängt das Waschwasser bald an, gelb durchs Filtrum zu laufen, was in einem noch viel höherem Grade der Fall ist, wenn zum Auswaschen ammo-

niakalisches Wasser angewandt wird; das Waschwasser läuft dann zuletzt tief dunkelroth gefärbt ab.

Wenn in der Auflösung Pyrophosphorsäure enthalten ist, so gehört eine noch größere Menge von Eisenoxyd dazu, um die Säure, an dasselbe gebunden, aus der Flüssigkeit zu scheiden. Es ist oft eine acht- bis zehnfach größere Menge dazu nöthig, als die Angabe von Berthier vorschreibt. Dann wird endlich eine Flüssigkeit erhalten, die, wenn sie von dem äußerst voluminösen Niederschlag abfiltrirt worden ist, klar und farblos ist; wird aber der Niederschlag ausgesüßt, so läuft das Waschwasser gefärbt durchs Filtrum, oft von dunkelrother Farbe. Wäscht man mit kochendem Wasser aus, so geht zwar das Waschwasser anfangs klar durchs Filtrum; wenn dasselbe aber auf dem Niederschlage zu erkalten anfängt, so färbt sich das ablaufende Wasser anfangs gelb und später dunkelroth.

Setzt man die salpetersaure Eisenoxydauflösung zu der Auflösung eines pyrophosphorsauren Salzes, z. B. zu der des pyrophosphorsauren Natrons, so entsteht, selbst wenn die Eisenoxydauflösung viel freie Salpetersäure enthält, ein weißer Niederschlag, der auch durchs Zusetzen einer größeren Menge von Salpetersäure sich nicht leicht löst, wohl aber in Chlorwasserstoffsäure löslich ist. Durch Uebersättigung mit Ammoniak entsteht eine ganz klare rothe Auflösung, wenn nicht mehr Eisenoxyd angewandt wird, als nach der Vorschrift von Berthier erforderlich ist. Nur wenn weit mehr Eisenoxyd hinzugefügt worden ist, wird eine braunrothe Fällung durch Ammoniak bewirkt. — Beim Zusetzen einer salpetersauren Eisenoxydauflösung, welche freie Salpetersäure enthält, zu einer Auflösung von einem phosphorsauren Salze entsteht kein Niederschlag; erst durch Uebersättigung mit Ammoniak wird das phosphorsaure Eisenoxyd gefällt.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß die Methode von Berthier wenigstens bei genauen Untersuchungen nicht angewandt werden darf, bei qualitativen Untersuchungen hingegen kann sie bisweilen von Nutzen seyn.

Hr. v. Kobell hat die Methode von Berthier auf eine glückliche Weise modificirt <sup>1)</sup>. Während man nach der Vorschrift von Berthier, wenn dieselbe auch ein gutes Resultat geben würde, die Phosphorsäure aus einer Flüssigkeit nur abscheiden konnte, wenn dieselbe Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure und Alkalien aber keine andere Basen enthält, kann man nach der Methode von Kobell sie von der Talkerde, und von allen den Metalloxyden trennen, welche zu den starken Basen gehören, und aus ihren Auflösungen durch kohlensaure Baryterde in der Kälte nicht gefällt werden.

Die Methode besteht darin, daß man die phosphorsaure Verbindung in Chlorwasserstoffsäure auflöst, zu der Auflösung eine Eisenoxydauflösung hinzufügt und das Ganze, statt mit Ammoniak, mit einem Ueberschuß von kohlensaurer Baryterde in der Kälte versetzt. Dadurch wird alle Phosphorsäure, an Eisenoxyd gebunden, durch die kohlensaure Erde vollständig gefällt, während das Metalloxyd, an Chlorwasserstoffsäure gebunden, aufgelöst bleibt. v. Kobell schreibt eigentlich zur Uebersättigung kohlensaure Kalkerde vor; kohlensaure Baryterde ist indessen vorzuziehen.

Ist die Menge des Eisenoxyds, das hinzugefügt wurde, bekannt, so braucht man nur den ausgewaschenen und gelinde geglühten Niederschlag aufzulösen, und die Baryterde aus der Auflösung durch Schwefelsäure zu fällen, um aus dem Gewicht der schwefelsauren Baryterde das der kohlensauren Baryterde zu berechnen, wodurch sich dann das der Phosphorsäure ergibt. — In der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit scheidet man die aufgelöste Baryterde durch Schwefelsäure ab, und bestimmt dann die Menge der Base, die an Phosphorsäure gebunden war.

Die Methode giebt genügende Resultate. Hr. Weber löste 1,965 Grm. geglühte phosphorsaure Magnesia in Chlorwasserstoffsäure auf. Zu der Lösung wurde eine Auflösung von 1,284 Grm. metallischen Eisens in Königswasser, und

1) Journ. für prakt. Chemie. Bd. 36. S. 301.



darauf ein Ueberschufs von kohlensaurer Baryterde hinzugesetzt. Bei concentrirten Flüssigkeiten wird dadurch kaum ein Niederschlag erzeugt; durch Verdünnung mit Wasser entsteht aber eine voluminöse hellbraune Fällung. Die filtrirte Flüssigkeit durch Schwefelsäure von der aufgelösten Baryterde befreit, gab, mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak versetzt, 2,005 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia.

Es war also ein kleiner Ueberschufs erhalten worden. Dieser bestand in Eisenoxyd, das doch nicht ganz vollkommen durch die kohlensaure Baryterde fortgeschafft worden war. Die Auflösung des geglühten Niederschlags gab mit Ammoniak und Schwefelammonium eine graue Fällung; noch deutlicher aber zeigte sich die Gegenwart des Eisenoxys durch Schwefelcyankalium.

Da der durch kohlensaure Baryterde gefällte Niederschlag sehr voluminös ist, so schlägt v. Kobell vor, für den Zweck der bloßen Trennung, die phosphorsaure Verbindung, wenn deren Base in Kalihydratlösung unauflöslich ist, zuerst mit Kalilauge zu behandeln, um dadurch den größten Theil der Phosphorsäure auszuziehen. Man braucht dann zur Auflösung der mit Kalilösung behandelten Verbindung nur eine kleine Menge von Eisenoxydauflösung hinzuzufügen, wodurch die Fällung minder voluminös wird.

#### Abscheidung der Phosphorsäure durch kohlensaure Baryterde.

Da die Abscheidung der Phosphorsäure nach der Kobell'schen Methode ziemlich gut gelungen war, so versuchte ich starke Basen von der Phosphorsäure bloß durch kohlensaure Baryterde ohne Zusatz von Eisenoxydauflösung zu scheiden. Ich mußte gegen diese Scheidung misstrauisch seyn, da reine Phosphorsäure aus ihrer wässerigen Auflösung nicht vollständig durch kohlensaure Baryterde gefällt wird. Der Erfolg war indessen gegen alle Erwartung ein günstiger.

Hr. Weber löste 1,229 Grm. der geglühten phosphorsaurer Magnesia in Chlorwasserstoffsäure auf; die Lösung

wurde mit kohlensaurer Baryterde längere Zeit hindurch bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen, filtrirt und mit kaltem Wasser ausgestüßt. Der Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst, durch Schwefelsäure von der Baryterde geschieden, gab, mit schwefelsaurer Magnesia bei einem Zusatze von Salmiak und Ammoniak, 1,216 Grm. geglähte phosphorsaure Magnesia.

Die vom Niederschlage getrennte, und durch Schwefelsäure von der Baryterde befreite Flüssigkeit gab, mit phosphorsauerm Natron und Ammoniak gefällt, 1,290 Grm. geglähte phosphorsaure Magnesia.

Die beiden bei der Analyse erhaltenen Mengen der geglähten phosphorsauen Magnesia sollten eigentlich einander gleich, und auch mit der Menge übereinstimmen, welche zu der Untersuchung angewandt worden war. Sie weichen aber nicht bedeutend von einander ab. Dafs etwas weniger Phosphorsäure erhalten worden war, war eine Folge davon, dafs die Säure der angewandten pyrophosphorsauen Magnesia durch die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure nicht ganz vollständig in Phosphorsäure übergeht.

Es wurden erhalten:

der Berechnung nach:

Magnesia	36,95	36,61
Phosphorsäure	62,49	63,39
	<u>99,44</u>	<u>100,00.</u>

**Abscheidung der Phosphorsäure durchs Schmelzen der phosphorsauen Verbindungen mit kohlensaurem Alkali.**

Sehr viele phosphorsaure Salze werden durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali vollständig zerlegt. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so löst dieses aufser dem überschüssigen kohlensauren nur das phosphorsaure Alkali auf, wenn die mit der Phosphorsäure verbundenen gewesenenen Basen in der Auflösung des kohlensauren Alkali's unauflöslich sind.

Aber gerade einige von den phosphorsauren Salzen, welche am häufigsten bei Untersuchungen, namentlich bei der Untersuchung der Aschen organischer Körper vorkommen, werden nicht vollständig durchs Schmelzen mit kohlen-saurem Alkali zersetzt. Es sind dies die Verbindungen der Phosphorsäure mit den alkalischen Erden, und namentlich die *phosphorsaure Kalkerde*.

Ich habe zu oft wiederholten Malen das letztere Salz sowohl mit kohlen-saurem Kali, als auch mit kohlen-saurem Natron, so wie auch mit einer Mengung beider kohlen-saurer Alkalien geschmolzen, aber nie eine vollständige Zersetzung bewirken können, wenn auch die Verhältnisse der Materialien mannigfaltig modificirt, und sehr verschiedene Hitzgrade angewandt wurden. Die Menge der zersetzten phosphorsauren Kalkerde war in den verschiedenen Versuchen sehr verschieden; bisweilen enthielt der im Wasser unlösliche Rückstand der geschmolzenen Masse nur sehr wenig kohlen-saure Kalkerde.

Die phosphorsaure Kalkerde läßt sich in größerer Menge, aber auch nicht vollständig, durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlen-saurem Natron zersetzen. Wird dieselbe im nicht geglühten Zustande mit einer concentrirten Auflösung des kohlen-sauren Alkali's in der Kälte behandelt, so findet eine fast vollständige Zersetzung statt. Wird das Ungelöste sehr gut ausgewaschen, so wird in der chlorwasserstoffsäuren Auflösung desselben durch Ammoniak nur eine geringe Trübung von phosphorsaurer Kalkerde erzeugt. — Eine Auflösung von phosphorsauerm Natron mit kohlen-saurer Kalkerde, in der Kälte behandelt, wirkt daher nicht auf diese ein.

Wird hingegen geglühte phosphorsaure Kalkerde mit einer Auflösung von kohlen-saurem Natron behandelt, so ist die Zersetzung nur unvollständig. 1,455 Grm. geglühter phosphorsaurer Kalkerde,  $\text{Ca}^2 \text{P}$ , mehrere Stunden mit einer Auflösung von kohlen-saurem Natron gekocht, wurden nach dem vollständigen Auswaschen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst. Die Lösung mit Ammoniak übersättigt,

gab 0,620 Grm. phosphorsaurer Kalkerde. Es waren also 42,61 Proc. der phosphorsauren Kalkerde durch Kochen mit kohlensaurer Natronauflösung nicht zersetzt worden.

Wird indessen die geglühte phosphorsaure Kalkerde mit einer kohlensauen Natronauflösung in der Kälte behandelt, so findet fast gar keine Zersetzung statt. Wurde nach sieben Tagen das Ganze filtrirt, so gab die filtrirte Flüssigkeit, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, mit schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak versetzt, eine kaum sichtbare Trübung.

Wird phosphorsaure Kalkerde mit Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen, so löst sie sich beim Glühen vollständig zu einer klaren Flüssigkeit auf. Behandelt man aber die geschmolzene Masse mit Wasser, so bleibt die phosphorsaure Kalkerde fast vollständig ungelöst zurück, und übersättigt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit einer Säure, und versetzt sie dann mit schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak, so erhält man nur einen sehr geringen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

*Phosphorsaure Strontianerde* mit kohlensaurem Natron geschmolzen, wird theilweise, aber nicht vollständig zersetzt. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so giebt das Aufgelöste mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, mit schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak nur einen geringen Niederschlag.

Dahingegen wird die *phosphorsaure Baryterde* weit mehr, wenn auch nicht ganz vollständig, zerlegt. Mit der sechsfachen Menge kohlensauren Natrons schmilzt dieselbe zu einer klaren durchsichtigen Flüssigkeit. Wird dieselbe mit Wasser behandelt, so löst sich der ungelöste und ausgewaschene Rückstand mit starkem Brausen in Chlorwasserstoffsäure auf; die Lösung giebt mit Ammoniak nur einen geringen Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde.

Wird *phosphorsaure Magnesia* mit kohlensaurem Natron geglüht, so gehört die sechsfache Menge vom kohlensauren Alkali dazu, um die Masse zum Schmelzen zu bringen. In

diesem Falle ist die Zersetzung beinahe vollständig, und nach mehrfach hierüber angestellten Versuchen bleiben dann nur 2 bis 3 Proc. der phosphorsauren Magnesia unzersetzt. Nach Heintz findet eine vollständige Zerlegung statt, wenn man sich beim Schmelzen eines Gebläses bedient.

Wendet man zur Zerlegung der phosphorsauren Magnesia eine Mischung von kohlensaurem Kali und Natron an, aus gleichen Atomgewichten beider zusammengesetzt, so schmilzt das Gemenge außerordentlich leicht, und die Zersetzung ist, nach Weber, ganz vollständig. — Dieses Gemenge der kohlensuren Alkalien, das also bei der phosphorsauren Magnesia eine gänzliche Zersetzung bewirken kann, kann aber bei den Verbindungen der Phosphorsäure mit der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde nur eine theilweise, durchaus nicht eine vollständige Zersetzung bewirken. Am wenigsten wird wiederum die phosphorsaure Kalkerde zersetzt.

Wird *phosphorsaures Zinkoxyd* mit kohlensaurem Natron geschmolzen, so findet eine vollständige Zersetzung statt. Die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, giebt nach dem Filtriren eine Flüssigkeit, in welcher durch Schwefelammonium kein Zinkoxyd entdeckt werden kann. Andererseits ist das ungelöste Zinkoxyd frei von Phosphorsäure.

*Phosphorsaures Manganoxydul* wird ebenfalls vollständig durchs Schmelzen mit kohlensaurem Natron zerlegt. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so erhält man einen braunen Rückstand, welcher viel Manganoxyd enthält und nach dem vollständigen Auswaschen mit Chlorwasserstoffsäure eine ganz dunkelbraune Lösung bildet, die durchs Kochen farblos wird. Durch Ammoniak erzeugt sich ein weißer Niederschlag, der aber in sehr vielem Salmiak auflöslich ist. Schwefelsaure Magnesiaauflösung bringt dann keine Fällung hervor. — In der vom unlöslichen Rückstand abfiltrirten Flüssigkeit erzeugt Schwefelammonium kein Schwefelmangan.

*Phosphorsaures Kupferoxyd* wird beim Schmelzen mit

kohlensaurem Natron zum Theil zu Kupferoxydul reducirt. Die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, hinterläßt einen unlöslichen Rückstand, der bei der Auflösung in Salpetersäure Stickstoffoxyd entwickelt. Die saure Auflösung mit Ammoniak übersättigt, wird durch Zusetzen von schwefelsaurer Magnesia und Salmiak nicht getrübt. — In der vom unlöslichen Rückstand abfiltrirten Flüssigkeit entstand, nachdem sie durch Salpetersäure sauer gemacht worden war, durch Uebersättigung mit Ammoniak eine geringe Trübung, und sie erhielt einen geringen Stich ins Bläuliche. Wir wissen, daß auch auf nassem Wege das Kupferoxyd nicht ganz vollständig durch kohlensaures Alkali gefällt werden kann.

*Phosphorsaures Eisenoxyd* wird durchs Schmelzen mit kohlensaurem Natron vollständig zersetzt. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so enthält das ausgewaschene Eisenoxyd keine Spur von Phosphorsäure, denn löst man es in Chlorwasserstoffsäure auf, versetzt die Lösung mit Weinsteinssäure, Chlorammonium, schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak, so erhält man nicht die geringste Trübung.

1,764 Grm. phosphorsaures Eisenoxyd,  $\text{Fe P}$ , mit der vierfachen Menge kohlensauren Natrons geschmolzen, gaben, nachdem die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt worden war, 0,938 Grm. Eisenoxyd, welche in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und aus der Lösung mit Ammoniak gefällt, nur 0,923 Grm. wogen. — Die vom Eisenoxyd getrennte Flüssigkeit sauer gemacht, mit Ammoniak übersättigt und dann mit schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium versetzt, gaben 1,320 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia. Es wurden also im Hundert erhalten:

Berechnet nach der

Formel  $\text{Fe P}$ .

Eisenoxyd	52,32	52,31
Phosphorsäure	47,78	47,69
	100,10	100,00.

Das erhaltene Resultat ist also ein sehr genaues, und die Methode, das phosphorsaure Eisenoxyd durchs Schmelzen mit kohlen saurem Natron zu zersetzen, der weit vorzuziehen, es nach Auflösung in Säuren mit Schwefelammonium zu behandeln.

Obgleich aus den angeführten Versuchen hervorgeht, das mehrere phosphorsaure Verbindungen, namentlich die der eigentlichen Metalloxyde, mit Phosphorsäure vollständig durchs Schmelzen mit kohlen saurem Alkali zerlegt werden, so werden dahingegen andere nur theilweise zersetzt. Wenn man daher ein Gemenge von phosphorsauren Salzen zu untersuchen hat, und man will die Phosphorsäure von den Basen so trennen, das man letztere für sich untersuchen kann, ohne zu befürchten, das sie noch grössere oder geringere Mengen von Phosphorsäure zurückhalten, so eignet sich hierzu das Schmelzen mit kohlen saurem Alkali nicht, zumal, da die Alkalien, im Fall, das sie in den Basen enthalten wären, nicht bestimmt werden können.

Da aber die Phosphorsäure von den in kohlen sauren Alkalien unlöslichen Metalloxyden durchs Schmelzen mit kohlen saurem Natron sich gut und vollkommen trennen liefs, so wurde diese Methode auch bei der Trennung der Phosphorsäure von solchen Metalloxyden und metallischen Säuren versucht, die zwar in kohlen sauren Alkalien auflöslich sind, die aber durch Reduction sich in Oxyde verwandeln, die darin unlöslich sind. Es wurden hierbei die günstigsten Erfolge erhalten.

#### Trennung der Phosphorsäure von dem Uranoxyd.

Schmelzt man phosphorsaures Uranoxyd mit kohlen saurem Alkali, so ist das Resultat der Zersetzung nicht zuverlässig, besonders wenn man einen bedeutenden Ueberschufs von kohlen saurem Alkali angewendet hat, da sich nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser stets etwas Uranoxyd in der Auflösung des kohlen sauren und phosphorsauren Alkalis auflöst. Durch Kochen mit concentrir-



ten Auflösungen von Kalihydrat wird keine vollständige Zersetzung bewirkt.

Werther <sup>1)</sup> hat vor kurzer Zeit folgende Methode der Trennung vorgeschlagen: Man schmelzt weinsteinsaures Kalinatron (Seignettesalz) im Platintiegel, verkohlt es bei eben hinreichender Hitze, ohne Luftzutritt, und trägt dann die gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung von Phosphorsäure und Uranoxyd hinein. Es ist nur eine so lange dauernde Erhitzung nöthig, daß die schwarze Masse vollständig geschmolzen ist; dann ist alles Uranoxyd zu Oxydul reducirt, das im kohlensauren Alkali nicht löslich ist. Wasser zieht aus der geschmolzenen Masse nur das phosphorsaure und das überschüssige kohlensaure Alkali aus, und läßt Uranoxydul, mit Kohle gemengt, ungelöst zurück. Hierbei sind vorzüglich zwei Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, ohne welche Phosphorsäure reducirt, und der Platintiegel durchgeschmolzen werden kann. Es darf erstens das Uranoxyd nicht auf dem Boden des Tiegels liegen, und dann nicht das weinsteinsaure Doppelsalz eingetragen werden, und zweitens muß die Hitze nicht unnöthigerweise über die Rothgluth, wobei die Zersetzung stattfindet, verstärkt und zu lange angehalten werden.

Nach Behandlung mit Wasser wird aus der filtrirten Flüssigkeit, nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure, die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. — Das auf dem Filtrum befindliche Uranoxydul wird in Salpetersäure gelöst, und aus der Auflösung das Uranoxyd durch Ammoniak gefällt.

Werther hat sich noch einer andern Methode der Trennung bedient. Es wurde das phosphorsaure Uranoxyd so lange im Wasserstoffgas stark geglüht, bis die ganze Masse grün geworden war, und dann mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron geschmolzen. Hierbei tritt aber, da oft während des Schmelzens ein Theil des Oxyduls zu Oxyd oxydirt wird, eine nachherige Lösung desselben im kohlensauren Alkali ein.

1) Journ. für prakt. Chemie, Bd. 43. S. 321.

Einfacher als nach der Methode von Werther, bei welcher man immer fürchten muß, den Platintiegel zu verderben, kann die Trennung der Phosphorsäure vom Uranoxyd auf folgende Weise geschehen. Man mengt die Verbindung mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Natron und ebensoviel Cyankalium, und schmelzt das Ganze im Platintiegel. Anfangs muß eine sehr mäßige Hitze gegeben werden, da die Masse stark schäumt und Neigung zum Uebersteigen hat. Diefs hört jedoch nach einiger Zeit auf, worauf man dann eine stärkere Hitze giebt, bis Alles zu einer klaren ruhig fließenden Masse geschmolzen ist. Während das Ganze noch im Flusse ist, bringt man ein kleines Stückchen Cyankalium darauf, nimmt gleich darauf die Lampe fort, und läßt den Tiegel bedeckt erkalten. Man muß beim Nachschütten des Cyankaliums den Deckel nahe über dem Tiegel halten, damit durchs Spritzen nichts verloren geht. Nach dem Erkalten wird der Tiegel in einem Becherglase mit heißem Wasser übergossen; man läßt das Ganze so lange stehen, bis die Masse aufgeweicht ist, und läßt darauf das Ungelöste sich vollständig absetzen. Es ist gut zur Flüssigkeit etwas Chlorammonium zu setzen, weil dadurch das suspendirte Uranoxydul sich besser senkt, und die Flüssigkeit beim Filtriren nicht trübe durchs Filtrum geht. Man wäscht das Uranoxydul mit Wasser aus, in welchem etwas Chlorammonium aufgelöst ist, wodurch man das Auswaschen leicht und vollkommen bewirkt.

Das getrocknete Uranoxydul wird beim Glühen auch im bedeckten Tiegel leicht gelb, was dem Gehalt an Alkali zuzuschreiben ist. Wenn man es aber in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas glüht, so kann man es von einem constanten Gewichte erhalten. Da es aber Alkali enthält, so muß es in Salpetersäure gelöst werden; das Uranoxyd wird aus der Lösung durch Ammoniak gefällt, und mit chlorammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen. Glüht man es nach dem Trocknen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, so erhält man weniger Uranoxydul als zuvor.

In der vom Uranoxyd abfiltrirten Flüssigkeit kann man kleine Mengen von Alkali nachweisen.

Die Flüssigkeit, welche vom Uranoxydul getrennt worden, und welche die ganze Menge des phosphorsauren Alkali's und außerdem noch Cyankalium und kohlensaures Natron enthält, wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und die in ihr enthaltene Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Diese Methode giebt genaue Resultate, wie dies aus folgendem Versuch, von Hrn. Weber angestellt, hervorgeht:

Es wurden gemengt 1,085 Gramm Uranoxyd-Oxydul ( $\ddot{U} + \ddot{U}$ ), 1,042  $\ddot{U}$  entsprechend, mit 0,714 Grm. geglühtem phosphorsauren Natron, in welchem 0,381 Grm. Phosphorsäure enthalten sind. In der gemengten Masse waren also 57,90 Proc.  $\ddot{U}$  gegen 21,19 Proc.  $\ddot{P}$ .

Es wurden erhalten 1,071 Grm. oder 59,56 Proc.  $\ddot{U}$ , welche aber durch Auflösung in Salpetersäure und Fällung des Uranoxyds auf die oben beschriebene Weise sich bis zu 1,039 Grm. (= 57,78 Proc.) verringerten. Die Menge der erhaltenen geglühten phosphorsauren Magnesia betrug 0,608 Grm., die 0,359 Grm. Phosphorsäure oder 20,00 Proc. entsprechen.

Es wurde noch eine andere Methode der Trennung des Uranoxyds von der Phosphorsäure versucht, die aber ein sehr ungünstiges Resultat gab. Die Verbindung wurde in Salpetersäure aufgelöst, und darauf durch eine große Menge von kohlensaurem Ammoniak das zuerst gefällte phosphorsaure Uranoxyd wieder vollständig aufgelöst. Auflösungen von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium fällten langsam einen Niederschlag von grobkörniger krystallinischer Beschaffenheit, der größtentheils aber aus dem oben erwähnten Doppelsalze von kohlensaurer Ammoniak-Magnesia bestand. Wurde darauf zu der Uranoxydauflösung nur etwas Ammoniak gesetzt, so wurde phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt, die kein Uranoxyd enthielt. Der

Niederschlag vermehrte sich mit jedem Tage. Eine Trennung nach dieser Methode war daher nicht zu erreichen.

Trennung der Phosphorsäure von der Chromsäure.

Früher angestellte Untersuchungen über die Trennung beider Säuren, bei welcher die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wurde, das sich durch Schmelzen mit kohlen-sau-rem Natron von der Phosphorsäure trennen läßt, gaben nicht ganz genaue Resultate, weil es schwer war, die letzten Spuren von Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren. Endlich glückte die bei der Trennung des Uranoxyds von der Phosphorsäure mit Glück angewandte Methode vermittelst Cyankalium vollkommen.

Es wurden in dieser Hinsicht folgende Versuche durch Hrn. Weber angestellt:

Geglühtes phosphorsaures Natron ( $\text{Na}^2 \text{P}$ ) und chrom-saures Kali wurden mit einem Gemenge von kohlen-sau-rem Kali und Natron nach gleichen Atomverhältnissen gemengt und in einem Platintiegel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, das durch den durchbohrten Deckel in den Tiegel geleitet wurde, geschmolzen. Die geschmolzene Masse erkaltete, während das reducirende Gas fortwährend über dieselbe geleitet wurde. Die erkaltete Masse sah immer grün aus.

Bei einigen Versuchen hinterliefs die geschmolzene Masse nach der Behandlung mit Wasser grünes Chromoxyd ungelöst, und gab eine ganz farblose Flüssigkeit. Bei andern Versuchen war dieselbe mehr oder weniger gelb gefärbt. Man hat es nicht immer in seiner Gewalt, die Chromsäure vollständig zu Oxyd zu reduciren.

In einem Versuche gaben 0,853 Grm. chromsaures Kali ( $\text{K Cr}$ ) und 1,057 Grm. phosphorsaures Natron 0,337 Grm. Chromoxyd, die 22,88 Proc. Chromsäure im Gemenge entsprechen, in welchem der Berechnung nach 23,04 Proc. enthalten waren. Aus der vom Chromoxyd getrennten Flüssigkeit, die noch ziemlich stark gelb aussah, gab nach der Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure schwefelsaure Mag-

nesia mit einem Zusatze von Chlorammonium und Ammoniak, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, die nach dem Glühen 0,900 Grm. wog. Diese entsprechen 29,84 Proc. Phosphorsäure im Gemenge, in welchem der Berechnung nach, 29,53 Proc. enthalten sind.

In einem zweiten Versuche gaben 0,964 Grm. chromsauren Kali und 0,808 Grm. phosphorsauren Natron 0,318 Grm. Chromoxyd, die 23,30 Proc. Chromsäure im Gemenge entsprechen, das aber 28,10 Proc. wirklich enthielt.

Man sieht aus diesen Versuchen, daß man zwar nach dieser Methode manchmal richtige Resultate erhalten kann, aber eben so oft solche, die sich sehr bedeutend von der Wahrheit entfernen.

Da die Zusammensetzung des chromsauren Kalis sehr gut und leicht durchs Glühen mit Chlorammonium gefunden werden kann<sup>1)</sup>, so war zu untersuchen, ob bei Gegenwart von Phosphorsäure das Chromoxyd, welches ausgeschieden wird, frei von Phosphorsäure erhalten werden kann.

Ein Gemenge von phosphorsauerm Natron und chromsaurem Kali, das vom letzteren 0,680 Grm. enthielt, wurde mit kohlen-sauerm Natron und Salmiak gemengt, und geglüht. Während des Schmelzens wurde beständig Salmiak zugesetzt, das Ganze erkaltete auch in einer Atmosphäre von Salmiakdampf; die Masse sah rein grün aus; mit Wasser behandelt schied sich grünes Chromoxyd ab, das aber sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt blieb, und erst nach langem Stehenlassen filtrirt werden konnte. Es mußte mit chlorammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen werden. Die abfiltrirte, neutral reagirende Flüssigkeit, aus der sich auch nach langer Zeit kein Chromoxyd absetzte, hatte eine deutlich grüne Farbe.

Das geglühte Chromoxyd wog 0,630 Grm. Da dies eine viel zu große Menge ist, so enthielt es noch sehr viel Phosphorsäure. — Die vom Chromoxyd getrennte Flüssigkeit gab mit Ammoniak, schwefelsaurer Magnesia und Chlor-

1) Poggendorffs Ann. Bd 74, S. 574.

ammonium versetzt, eine nur geringe Menge einer grünlich gefärbten phosphorsauren Ammoniak-Magnesia.

Es wurden ferner phosphorsaures Natron und chromsaures Kali mit kohlensaurem und saurem oxalsaurem Kali gemengt, das Gemenge noch mit einer Lage von Kleesalz bedeckt, und dann vorsichtig geschmolzen. Während des Schmelzens wurde von Zeit zu Zeit etwas Kleesalz zur schmelzenden Masse hinzugefügt; beim letzten Nachschütten liefs man den Tiegel bedeckt erkalten. Die erkaltete Masse sah grün aus.

Wurde sie mit Wasser behandelt, so hinterliefs sie grünes Chromoxyd ungelöst, und gab bald eine farblose, bald eine etwas gelb gefärbte Flüssigkeit. Wenn mehr chromsaures Kali, als phosphorsaures Natron angewandt worden war, erhält man gewöhnlich eine gelbliche, im entgegengesetzten Falle eine farblose Auflösung. Etwas Aehnliches fand auch bei der Behandlung des Gemenges mit Wasserstoffgas statt.

Man erhält indessen immer, auch bei einem Uebermaafs von chromsauren Kali, eine farblose Flüssigkeit, wenn man zuletzt auf die schmelzende Masse oxalsaures Ammoniak streut, und die Masse dann sogleich, gut bedeckt, erkalten läfst.

Das Chromoxyd bleibt lange suspendirt in der Flüssigkeit, und darf daher nicht sogleich, sondern erst nach einem Stehen von einigen Stunden abfiltrirt werden. Es ist gut, zur Auflösung etwas Chlorammonium hinzuzufügen, wodurch sich das Chromoxyd besser ausscheidet, das auch mit chlorammoniumhaltigem Wasser ausgesüfst werden mufs.

Es wurden angewandt 0,876 Grm. phosphorsaures Natron und 1,000 Grm. chromsaures Kali, welche mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Natron und ebenso vielem Kleesalz gemengt, geschmolzen und dann auf die angeführte Weise mit Ammoniak behandelt wurden. Es wurden 0,418 Grm. Chromoxyd, die 28,89 Proc. Chromsäure im Gemenge entsprechen, erhalten.

Die

Die vom Chromoxyd abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, eine Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure. Es hatte sich also beim Schmelzen des Gemenges mit oxalsaurem Ammoniak, Cyankalium gebildet, dem besonders die vollständige Reduction der Chromsäure zuzuschreiben war. Durchs Zusetzen von schwefelsaurer Magnesia und vom Chlorammonium wurde phosphorsaure Ammoniak-Magnesia erhalten, die nach dem Glühen 0,742 Grm. wog. Diese entsprechen 25,05 Proc. Phosphorsäure im Gemenge, das nach der Berechnung 24,89 Proc. davon enthalten muß.

Das abgeschiedene Chromoxyd enthält etwas Alkali, von dem es durch Auswaschen mit Wasser nicht zu trennen ist, auf ähnliche Weise wie Eisenoxyd, wenn dasselbe mit Alkali geschmolzen oder durch dasselbe auf nassem Wege gefällt worden ist. Wenn man dieß bedenkt, so ist gewifs das Resultat der Untersuchung ein genaues.

Die Bildung des Cyankaliums bei dem letzten Versuch war die eigentliche Veranlassung der Anwendung dieses Salzes bei der Trennung der Phosphorsäure von der Chromsäure.

Es wurden 0,957 Grm. chromsaurer Kali und 0,451 Grm. phosphorsaures Natron mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Natron und Cyankalium auf ähnliche Weise behandelt, wie es oben bei der Trennung der Phosphorsäure vom Uranoxyd beschrieben worden ist. Die geschmolzene Masse, mit Wasser behandelt, gab grünes unlösliches Chromoxyd und eine ganz farblose Flüssigkeit, die zur bessern Abscheidung des Chromoxyds mit Salmiaklösung versetzt wurde, womit man auch das Chromoxyd ausfällte. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, darauf mit Ammoniak, schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium versetzt, gab phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, die geglüht 0,375 Grm., was 16,90 Proc. Phosphorsäure im Gemenge entspricht, in welchem der Berechnung nach 17,47 Proc. enthalten sind.



Das geglühte Chromoxyd wog 0,401 Grm. Es entspricht dieß 37,85 Proc. Chromsäure im Gemenge, in welchem der Berechnung nach nur 35,01 Proc. enthalten sind. Es enthielt offenbar Alkali.

Um dieß zu untersuchen, wurde das geglühte Chromoxyd mit concentrirter Schwefelsäure digerirt und erhitzt. Es löst sich bekanntlich darin nicht auf, wenigstens lange nicht vollständig, aber bei Verdünnung mit Wasser nimmt das ungelöste Chromoxyd eine sehr flockige und voluminöse Beschaffenheit an, so daß es wahrscheinlich erschien, als könne es durch Behandlung mit Ammoniak in der Wärme als reines Chromoxyd abgeschieden werden. Aber das Gewicht des auf diese Weise behandelten Oxyds betrug nach dem Glühen und nach Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak 0,401 Grm., also genau so viel, als vor der Behandlung mit Schwefelsäure. Es wurde deshalb mit einer Mischung von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali geschmolzen, die geschmolzene Masse in Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure neutralisirt, und die Chromsäure durch salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung als chromsaures Quecksilberoxydul gefällt, das geglüht nur 0,375 Grm. Chromoxyd gab. Dieß entspricht 34,51 Proc. Chromsäure in dem angewandten Gemenge. Es ist dieß ein halbes Proc. weniger, als der Berechnung nach im Gemenge enthalten ist, und nicht auffallen muß, wenn man bedenkt, wie vielen Operationen das Chromoxyd unterworfen wurde, um es in reines Oxyd zu verwandeln.

In der vom chromsauren Quecksilberoxydul getrennten Flüssigkeit konnte die Gegenwart des Alkali's nachgewiesen werden.

Die Trennung der Phosphorsäure von der Chromsäure würde freilich auf die Weise am leichtesten bewerkstelligt werden können, daß man in der Auflösung die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak - Magnesia fällt. Die nachherige Trennung der Chromsäure von der Magnesia hat aber dann ihre Schwierigkeiten. Sie kann am besten nur durch salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt werden, wes-

halb die Methode der Trennung mittelst Schmelzens mit kohlensaurem Natron und Cyankalium vorzuziehen ist.

**Trennung der Phosphorsäure aus ihren Verbindungen durch Schwefelsäure und Alkohol.**

Um in einem Gemenge von phosphorsauren Salzen die Phosphorsäure so von den Basen zu trennen, daß man diese für sich untersuchen kann, ohne zu befürchten, daß sie noch größere oder geringere Mengen von Phosphorsäure zurückhalten, schien mir keine Methode zu diesem Zwecke passender, als die phosphorsauren Salze durch Schwefelsäure zu zersetzen und die mit Schwefelsäure verbundenen Basen durch Alkohol von der freien Phosphorsäure abzuscheiden. Alle schwefelsauren Salze, die starke Basen enthalten, sind im starken Alkohol unlöslich, und nur die mit schwachen Basen, wie Eisenoxyd und Thonerde, sind darin löslich, wiewohl diese selbst sehr schwer löslich.

Schon seit längerer Zeit bedient man sich mit vielem Vortheil dieser Methode bei der Analyse der phosphorsauren Kalkerde. Freilich ist die schwefelsaure Kalkerde selbst im schwachen Alkohol unlöslich, und kann daher sehr vollständig abgeschieden werden. Ob aber andere phosphorsaure Salze auf eine ähnliche Weise zerlegt werden können, mußte erst durch Versuche ermittelt werden.

1,546 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia,  $Mg^2 P$ , wurden in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis die Masse einen breiartigen Zustand angenommen hatte. Nach dem Erkalten wurde dieselbe mit Alkohol von 90 Proc. übergossen, und 24 Stunden stehen gelassen. Als die Flüssigkeit über dem ungelösten Rückstand sich geklärt hatte, wurde noch Aether hinzugefügt, wodurch eine ziemlich starke Trübung entstand. Nach nochmaligem 24stündigen Stehen wurde der Niederschlag filtrirt und mit aetherhaltigem Alkohol ausgewaschen, sodann in heißem Wasser gelöst, und die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt. Es wurden 1,436 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia, also nur 92,84 Proc. von

der angewandten Menge erhalten. — Die Quantität der Phosphorsäure wurde nicht bestimmt.

1,502 Grm. phosphorsaures Natron ( $\text{Na}^2 \ddot{\text{P}}$ ) wurden mit concentrirter Schwefelsäure bei solcher Temperatur erhitzt, daß ein großer Theil der freien Schwefelsäure verjagt werden konnte. Nach dem Erkalten wurde die feste aber klebrige Masse in Alkohol von 90 Proc. so viel wie möglich zertheilt, und nach 12stündigem Stehen der unlösliche körnige Rückstand filtrirt. Er hatte sich aber zum Theil so fest an die Wände der Platinschale gesetzt, daß er durch mechanische Mittel nicht davon getrennt werden konnte. Es mußte daher dieser Theil in Wasser gelöst, von der Lösung das Wasser fast abgedampft, und diese dann wieder mit Alkohol behandelt werden. Der mit Alkohol ausgewaschene Rückstand wog 1,558 Grm. Da 1,502 Grm. des pyrophosphorsauren Natrons 1,600 Grm. des schwefelsauren entsprechen, so sind nur 96,90 Proc. des letztern erhalten worden. Als aber das erhaltene schwefelsaure Natron in Wasser aufgelöst, und die Auflösung mit schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak versetzt wurde, entstand ein sehr starker Niederschlag.

Der Versuch wurde mit einigen kleinen Modificationen wiederholt. 1,809 Grm. des pyrophosphorsauren Natrons wurden auf gleiche Weise, wie in dem so eben beschriebenen Versuche mit Schwefelsäure behandelt, die erkaltete klebrige Masse aber in möglichst wenigem Wasser gelöst, und die Auflösung in Alkohol gegossen. Das schwefelsaure Natron schied sich augenblicklich aus. Nachdem die darüberstehende Flüssigkeit klar geworden war, wurde Aether hinzugefügt, wodurch aber keine Trübung entstand. Der mit aetherhaltigem Alkohol ausgewaschene Niederschlag wog 1,764 Grm. Da die angewandte Menge des phosphorsauren Salzes 1,927 Grm. schwefelsauren Natrons entspricht, so sind nur 91,54 Proc. von letzterem erhalten worden. In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit zeigte sich auch nach mehreren Tagen keine Trübung, selbst nicht als noch neue Mengen von Aether hinzugefügt wurden. —

Die wässrige Lösung des erhaltenen schwefelsauren Natrons gab mit schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak einen Niederschlag.

Aus diesen Versuchen geht unzweideutig hervor, daß durch Schwefelsäure und Alkohol, selbst bei einem beträchtlichen Zusatz von Aether, keine vollständige Abscheidung der Phosphorsäure von starken Basen bewirkt werden kann.

Rammelsberg <sup>1)</sup> hat, um die Phosphorsäure von der Thonerde zu trennen, die Verbindung mit Schwefelsäure zersetzt, sodann schwefelsaures Kali hinzugefügt, und durch Alkohol den Alaun von der freien Phosphorsäure geschieden.

Ich habe diese Methode mit der Veränderung angewandt, statt des schwefelsauren Kali's schwefelsaures Ammoniak hinzuzufügen, um bei Gegenwart von Alkalien in den phosphorsauren Salzen auch diese von der Phosphorsäure getrennt erhalten zu können.

0,844 Grm. phosphorsaurer Thonerde,  $\text{Al P}$ , wurden mit concentrirter Schwefelsäure einige Zeit digerirt, hierauf die gleiche Menge vom schwefelsauren Ammoniak hinzugefügt, und wiederum so lange erhitzt, bis der größte Theil der überschüssigen Schwefelsäure verjagt worden war. Nach dem Erkalten wurde die dickflüssige Masse mit Wasser aufgeweicht, und in Alkohol gegossen. Es schied sich sogleich ein voluminöser, scheinbar nicht krystallinischer Niederschlag ab, der nach 12stündigem Stehen filtrirt und mit Alkohol ausgewaschen wurde. Der Niederschlag, in Wasser gelöst, wurde mit etwas Ammoniak neutralisirt, und die Thonerde durch Schwefelammonium gefällt. Sie wog nach dem Glühen 0,413 Grm.; betrug also 48,93 Proc. von der angewandten Menge der phosphorsauren Thonerde, in welcher der Rechnung nach nur 41,84 Proc. Thonerde enthalten sind. — Wurde die erhaltene Thonerde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Auflösung mit Weinsteinsäure, schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium versetzt, und darauf mit Ammoniak übersättigt, so entstand sogleich eine starke Trübung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

1) Pogg. Ann. Bd. 64, S. 406.

1,573 Grm. phosphorsaures Eisenoxyd,  $\text{Fe P}$ , mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und zersetzt, wurde darauf mit einer gleichen Menge von schwefelsaurem Ammoniak versetzt, und wiederum so lange erhitzt, bis die Masse gleichförmig geworden war. Sie war nach dem Erkalten syrupartig; in wenigem Wasser löst sie sich nicht auf, weichte aber darin so auf, dafs, als sie in Alkohol gegossen wurde, ein Niederschlag von ganz feiner Zertheilung entstand, der weifs, mit einem geringen Stich ins Gelbliche, aussah. Nach 12stündigem Stehen wurde zur klaren alkoholischen Flüssigkeit Aether gesetzt, wodurch eine nicht unbeträchtliche Trübung entstand. Der Niederschlag wurde mit aetherhaltigen Alkohol ausgewaschen. Um ihn aufzulösen wurde eine längere Zeit dauernde Digestion mit Chlorwasserstoffsäure erfordert; aus der Auflösung wurde das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt; es wog nach dem Glühen 0,868 Grm., betrug also 55,18 Proc. von dem angewandten phosphorsauren Eisenoxyd, das der Berechnung nach 52,31 Proc. Eisenoxyd enthalten mufs. — Als das erhaltene Oxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Weinsteinsäure, schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium versetzt und mit Ammoniak übersättigt wurde, entstand ein nicht unbedeutender Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Der Versuch wurde mit einigen kleinen Modificationen wiederholt.

1,600 Grm. des phosphorsauren Eisenoxyds, mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, wurden mit der dreifachen Menge des schwefelsauren Ammoniaks versetzt, und bei gelinder Temperatur so lange erhitzt, bis der gröfste Theil der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure sich verflüchtigt hatte. Nach dem Erkalten wurde die breiartig gewordene Masse mit sehr wenigem Wasser übergossen, bei gelinder Hitze aufgeweicht und in Alkohol gegossen; es entstand sogleich ein rein weifser krystallinischer Niederschlag. Als er sich vollkommen abgesetzt hatte, trübte sich die klare Flüssigkeit durch Zusetzen von Aether, der so lange hin-

zugefügt wurde, als durch ihn in der geklärten Auflösung noch eine Trübung entstand. Es gehörte hierzu eine außerordentlich große Menge von Aether. Nach 48 Stunden wurde der Niederschlag filtrirt und mit aetherhaltigem Alkohol ausgewaschen, darauf in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und aus der Lösung durch Ammoniak das Eisenoxyd gefällt, dessen Menge nach dem Glühen 0,820 Grm., also nur 51,25 Proc. betrug, weniger diesmal, als nach der Berechnung hätte erhalten werden müssen. Aber dennoch wurde, nach der Auflösung des erhaltenen Eisenoxyds in Chlorwasserstoffsäure, und nach dem Zusetzen von Weinsteinssäure, schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak, wenn auch nicht gleich, doch nach einer halben Stunde eine Trübung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia erhalten.

Weder die phosphorsaure Thonerde, noch das phosphorsaure Eisenoxyd können also nach der beschriebenen Methode genau zerlegt werden. Da aber das schwefelsaure Kali und das schwefelsaure Ammoniak eine Reihe von Doppelsalzen mit vielen andern schwefelsauren Salzen bilden, die vielleicht besser vollkommen der Auflösung in Alkohol widerstehen, als letztere allein, so wurden die Versuche, die phosphorsaure Magnesia zu zerlegen, modificirt wiederholt. 1,280 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia, durch Schwefelsäure zersetzt, wurden mit einer gleichen Menge von schwefelsaurem Ammoniak gemengt, und so lange erhitzt, bis die Masse einen dicken Syrup gebildet hatte, der nach dem Erkalten mit Alkohol übergossen wurde. Es bildete sich dadurch eine harte Masse, die sich nicht gut zertheilen liefs. Nachdem noch Aether hinzugefügt worden war, wurde filtrirt und das Ungelöste mit aetherhaltigem Alkohol ausgewaschen. Als dasselbe in Wasser gelöst wurde, blieb ein körniger Rückstand, der auch nach langer Behandlung sich nicht im Wasser löste, und 0,032 Grm. betrug. Er bestand, wie die Untersuchung erwies, aus unzersetzter phosphorsaurer Magnesia. — Die wässrige Lösung gab mit Chlorammonium und Ammoniak versetzt, eine geringe Menge von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, die geglüht 0,055 Grm.

wog. In der getrennten Flüssigkeit wurde die Magnesia durch phosphorsauren Natron und Ammoniak gefällt, und 1,200 Grm., im Ganzen also 1,287 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia erhalten, also etwas mehr, als die angewandte Menge betrug.

Die alkoholische Flüssigkeit wurde mit Ammoniak versetzt, wodurch ein dicker Niederschlag entstand, der sich aber in einer großen Menge von hinzugefügtem Wasser auflöste. Es wurde darauf schwefelsaure Magnesia und Chlorammonium hinzugefügt, aber nur 0,707 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia erhalten, was nur 39,37 Proc. Phosphorsäure in dem angewandten Salze entspricht, in welchem der Berechnung nach 63,36 Proc. davon enthalten sind. Der Verlust an Phosphorsäure ist also außerordentlich bedeutend. Beim Erhitzen der phosphorsauren Magnesia mit Schwefelsäure ist also mit den Dämpfen derselben viel Phosphorsäure verflüchtigt worden.

Da aber bei dieser Untersuchung der Magnesiagehalt richtig und genauer, als Thonerde und Eisenoxyd durch dieselbe Methode in den phosphorsauren Verbindungen, bestimmt worden war, so wurde der Versuch wiederholt. 1,578 Grm. phosphorsaurer Magnesia wurden mit concentrirter Schwefelsäure bei ganz gelinder Temperatur erhitzt, darauf eine gleiche Menge von schwefelsaurem Ammoniak zugesetzt, und wiederum sehr gelinde erhitzt, bis die Masse eine klare Flüssigkeit bildete, die zu einem dicken Syrup erkaltete. Dieser wurde in der geringsten Menge Wasser durch gelindes Erwärmen gelöst, und die klare Flüssigkeit in eine große Menge von Alkohol von 90 Proc. gegossen. Nachdem der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hatte, entstand durch Aether in der klaren Flüssigkeit nur eine sehr geringe Trübung. Nach 12stündigem Stehen wurde der Niederschlag filtrirt und mit aetherhaltigem Alkohol ausgewaschen. Er löste sich diesmal vollkommen im Wasser auf, die Lösung gab mit Salmiak und Ammoniak nicht die geringste Trübung. Als phosphorsaures Natron hinzugefügt worden, wurden 1,587 Grm. geglühter phosphorsaurer Mag-



nesia erhalten, was nur um ein Geringes die Menge des angewandten Salzes übertrifft.

Durch Schwefelsäure, mit Hülfe von schwefelsaurem Ammoniak und aetherhaltigem Alkohol, kann man also die Magnesia aus ihrer Verbindung mit Phosphorsäure vollständig scheiden und ihrer Menge nach richtig bestimmen, während dieß nicht möglich ist, wenn man auf ähnliche Weise Thonerde und Eisenoxyd trennen will. Es ist aber hierbei zu bemerken, daß der im Alkohol unlösliche Rückstand, aus schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Ammoniak bestehend, recht lange mit aetherhaltigem Alkohol ausgewaschen werden muß, und zwar so lange, bis einige Tropfen der abfiltrirten waschenden Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, keine schwarze Ringe hinterlassen, welche zwar beim Glühen verschwinden, die aber von Phosphorsäure herrühren, durch deren Einwirkung auf Alkohol bei erhöhter Temperatur jene Schwärzung entsteht. Versäumt man diese Vorsicht, so giebt die wäßrige Auflösung des im Alkohol unlöslichen Rückstandes, mit Chlorammonium und Ammoniak versetzt, einen größeren oder geringeren Niederschlag oder wenigstens eine Trübung.

Aller Vorsicht ungeachtet, kann aber die Menge der Phosphorsäure nach dieser Methode nicht mit Genauigkeit bestimmt werden. Wenn auch beim Erhitzen der phosphorsauren Magnesia mit Schwefelsäure die gelindeste Hitze angewandt wird, so verflüchtigt sich dennoch immer etwas Phosphorsäure. Als die alkoholische Flüssigkeit mit vielem Wasser verdünnt, mit schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak versetzt worden war, wurden nur 1,413 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia erhalten, also nur 56,71, statt 63,36 Proc.

Da bei der Scheidung der Magnesia von der Phosphorsäure doch hinsichtlich ersterer ein günstiges Resultat erhalten worden war, so wurde diese Methode der Trennung bei dem phosphorsauren Natron angewandt. 1,358 Grm. des pyrophosphorsauren Natrons wurden mit Schwefelsäure erhitzt, und sodann eine gleiche Menge vom schwefelsauren

Ammoniak hinzugefügt, worauf so lange erhitzt wurde, bis der größte Theil der freien Schwefelsäure verjagt worden war. Die in der Wärme flüssige Masse bildete nach dem Erkalten einen dickflüssigen Syrup, der mit Alkohol übergossen, und darin gut vertheilt wurde. Das Ungelöste wurde nach 24 Stunden filtrirt, und mit Alkohol ausgesüßt; Aether brachte in der filtrirten Flüssigkeit keine Trübung hervor. Ein vollständiges Auswaschen war aber nicht zu erreichen, und der Inhalt des Filtrums nahm dadurch sichtbar ab. Derselbe wog nach dem Glühen nur 1,277 Grm. statt 1,446 Grm. oder nur 88,21 Proc. von der Menge des schwefelsauren Natrons, die 1,358 Grm. phosphorsauren Natrons entspricht.

Sämmtliche beschriebene Versuche zeigen zur Genüge, daß durch Zersetzung der phosphorsauren Salze mittelst Schwefelsäure und Alkohol man nicht den Zweck erreichen kann, den ich zu erreichen beabsichtigte, den nämlich, alle Basen vollständig von der Phosphorsäure zu trennen, um sowohl jene als auch diese richtig, ihrer Menge nach, bestimmen zu können.

Es wurde nun noch ein Versuch gemacht, um durch Verbindung mehrerer Methoden in einer Mischung von phosphorsauren Salzen die Säure und die Basen zu bestimmen.

0,348 Grm. phosphorsaures Eisenoxyd ( $\text{Fe}^{\text{P}}$ ) 0,259 Grm. phosphorsaure Magnesia, ( $\text{Mg}^{\text{P}}$ ) und 0,386 Grm. phosphorsaure Kalkerde ( $\text{Ca}^{\text{P}}$ ) wurden zuerst mit kohlen-saurem Natron geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, das Ungelöste abfiltrirt, die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, sodann die Phosphorsäure durch Zusetzen von schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak gefällt. Es wurden 0,689 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia erhalten.

Der im Wasser unlösliche Rückstand wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Weinsteinsäure versetzt, und mit Ammoniak übersättigt. Es entstand eine Fällung, die filtrirt, ausgewaschen und durch concentrirte

Schwefelsäure zersetzt wurde; es wurde darauf schwefelsaures Ammoniak hinzugefügt, erhitzt, der erkaltete Rückstand mit möglichst wenig Wasser aufgeweicht und in Alkohol gegossen. Die mit Alkohol ausgewaschene Fällung wurde in Wasser aufgelöst, und die Lösung mit Ammoniak und oxalsaurem Kali versetzt, wodurch aber keine oxalsaurer Kalkerde gefällt wurde, und nur eine Spur Eisenoxyd fiel, die filtrirt wurde. In der abfiltrirten Flüssigkeit wurden durch phosphorsaures Natron 0,082 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia erhalten.

Die alkoholische Flüssigkeit wurde mit vielem Wasser versetzt, und so lange gelinde erhitzt, bis der alkoholische Geruch nicht mehr bemerkbar war, hierauf mit schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak versetzt, wodurch 0,190 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia erhalten wurden.

Die Flüssigkeit, welche das in Weinsteinssäure aufgelöste Eisenoxyd enthielt, wurde zur Trockniss abgedampft, die trockne Masse geglüht, und die Kohle so viel wie möglich beim Zutritt der Luft verbrannt. Die Masse wurde mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, und von der Lösung die unverbrannte Kohle abfiltrirt, dieselbe dann mit Ammoniak übersättigt und dadurch 0,161 Grm. Eisenoxyd erhalten.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Alkali versetzt, und oxalsaurer Kalkerde gefällt, die, in kohlensaure Kalkerde verwandelt, der Berechnung nach 0,159 Grm. reine Kalkerde enthielt.

Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit gab mit phosphorsaurem Natron 0,163 Grm. geglühter phosphorsaurer Magnesia.

Berechnet man die Mengen der Basen und der Phosphorsäure in den angewandten phosphorsauren Salzen, und vergleicht dieselbe mit den gefundenen, so erhält man folgende Resultate:

	Berechnet:	Gefunden:
Phosphorsäure	54,58	56,18
Eisenoxyd	18,43	16,31
Magnesia	9,56	8,95
Kalkerde	17,33	16,01
	100,00.	97,45.

Es ist das Ergebniss dieser Analyse nur deshalb mitgetheilt worden, um zu zeigen, dass ungeachtet der mühsamen Untersuchung durch die zeitraubende Methode nur ein sich der Wahrheit entfernt näherndes Resultat erhalten wurde.

**Trennung der Phosphorsäure von den Basen mittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers.**

Nachdem alle beschriebenen Methoden die Phosphorsäure von allen Basen durch eine einzige Operation zu trennen missglückt waren, und auch complicirte Methoden nur sehr unsichere Resultate gegeben hatten, gelang es mir endlich, aber erst noch nach vielen anderen Versuchen, die auch nicht zum Ziele führten, eine Methode aufzufinden, die ein ebenso sicheres wie schnelles Resultat giebt. Sie ist folgende: Man löst die phosphorsaure Verbindung, oder die Mischung mehrerer phosphorsaurer Verbindungen in Salpetersäure auf. Zur Auflösung darf man weder eine zu geringe, noch zu große Menge von Säure anwenden. Man bringt die saure Auflösung in eine kleine Porcellanschale, die aber nicht zu klein seyn darf, damit durchs Sprützen nichts verloren gehen kann, und setzt darauf metallisches Quecksilber hinzu, und zwar so viel, dass stets ein Theil, wenn auch nur ein geringer Theil desselben von der freien Säure unaufgelöst bleibt. Das Ganze wird darauf in einem Wasserbade zur völligen Trockniss abgedampft. Riecht die trockne Masse in der Wärme noch nach freier Salpetersäure, so lässt sich diese durch ferneres Erhitzen im Wasserbade nicht vollständig entfernen, was aber eine durchaus nothwendige Bedingung des Gelingens der völligen Trennung ist. Man übergießt in diesem Falle die trockne Masse mit Wasser,

und dampft wiederum im Wasserbade bis zur völligen Trockniss ab. Es ist oft rathsam, das Uebergießen mit Wasser und das Abdampfen im Wasserbade noch ein zweites Mal zu wiederholen, oder so oft, bis die trockne Masse in der Wärme des Wasserbades nicht nach Salpetersäure riecht. Es ist übrigens nicht nothwendig, die trockne Masse mit vielem Wasser zu übergießen; man braucht sie nur damit zu befeuchten. Die erhaltene trockne Masse wird mit kaltem oder heissem Wasser übergossen und auf einem möglichst kleinen Filtrum filtrirt; der Rückstand wird mit kaltem oder heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis einige Tropfen der filtrirten Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, nach dem Glühen keinen Rückstand hinterlassen. Gewöhnlich bleibt beim Abdampfen ein sehr starker Rückstand, der aus salpetersaurem Quecksilberoxydul besteht, beim Glühen aber gänzlich verschwindet.

In der abfiltrirten Flüssigkeit sind die mit der Phosphorsäure verbunden gewesenen Basen, an Salpetersäure gebunden, nebst vielem aufgelösten salpetersaurem Quecksilberoxydul, auch mit etwas salpetersaurem Quecksilberoxyd enthalten. Man setzt zu derselben Chlorwasserstoffsäure. Ist der dadurch entstehende Niederschlag sehr bedeutend, so wird er abfiltrirt und ausgesüßt. Nach dem Glühen hinterläßt das Quecksilberchlorür keinen Rückstand. Ist aber der Niederschlag des Quecksilberchlorürs nur unbedeutend, so kann man unmittelbar zur Flüssigkeit noch Ammoniak setzen. Es bildet sich dann neben einem schwarzen Niederschlag auch ein weißer aus Quecksilberchlorid-Amid bestehend. Diese Methode kann man aber nur anwenden, wenn keine Basen vorhanden sind, die durch Ammoniak gefällt werden; häufig ist daher im Niederschlag etwas Eisenoxyd enthalten. Der Niederschlag muß rasch und gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt und ausgesüßt werden, damit sich nicht kohlensaure Kalkerde ausscheide, wenn diese Base vorhanden war. Bei Gegenwart von Magnesia ist es gut, zur Flüssigkeit Chlorammonium zu setzen, damit dieselbe nicht durch Ammoniak gefällt werde. — War

bei Behandlung der phosphorsauren Verbindung mit Salpetersäure und metallischem Quecksilber die Zersetzung vollständig geschehen, so hinterläßt der durch Ammoniak entstandene oft sehr bedeutende Niederschlag nach dem Glühen nur einige Milligramme Eisenoxyd, wenn dasselbe in der Verbindung enthalten war; bisweilen aber bleibt ein bedeutender, oft einige Decigramme betragender Rückstand. Dann ist bei der Zersetzung nicht die gehörige Aufmerksamkeit beobachtet, und nicht alle freie Salpetersäure abgedampft worden. Es ist auch möglich, daß bei der Auflösung der phosphorsauren Verbindung zu wenig Salpetersäure angewandt worden, so daß sich zu wenig Quecksilberoxydul bilden konnte, um die Phosphorsäure gänzlich abzuschneiden. Jener Rückstand besteht gewöhnlich aus phosphorsaurer Magnesia und Eisenoxyd.

In jedem Falle ist es gut, den erhaltenen und ausgewaschenen quecksilberhaltigen Niederschlag nicht fortzuwerfen, sondern nach dem Trocknen zu glühen, um den Rückstand einer nähern Prüfung zu unterwerfen. Besteht er aus phosphorsauren Erden, so muß die Behandlung mit Quecksilber und Salpetersäure wiederholt werden. Besteht er nur aus kohlensaurer Kalkerde oder aus Magnesia, so braucht er nur in Chlorwasserstoffsäure gelöst und zu der von dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlage getrennten Flüssigkeit hinzugesetzt zu werden. Weil bisweilen in dem Niederschlage phosphorsaure Erden enthalten seyn können, so darf man nach der Fällung mit Ammoniak nicht noch Oxalsäure hinzufügen, in der Absicht um alle Kalkerde mit zu fällen, um nach dem Glühen des Niederschlags kohlensaure Kalkerde zu erhalten.

Es versteht sich von selbst, daß das Glühen des Niederschlags unter einem gut ziehenden Rauchfange geschehen muß, damit man nicht durch die Quecksilberdämpfe leide.

In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit werden die Basen, Alkalien, Kalkerde, Magnesia und andere Metalloxyde nach bekannten Methoden von einander getrennt.

Man kann auch aus der Auflösung der salpetersauren

Salze das Quecksilber auf die Weise entfernen, daß man die Lösung in einer Platinschale zur Trockniss abdampft und den erhaltenen Rückstand im Platintiegel glüht. In vielen Fällen ist diese Methode einfacher und zweckmäßiger. Man vermeidet dabei die große Menge der ammoniakalischen Salze, die zur Entfernung des Quecksilbers in die Lösung gebracht werden, und deren Verflüchtigung mit vielen Unannehmlichkeiten verknüpft ist. Es ist jedoch hierbei zu bemerken, daß, wenn außer den salpetersauren Erden noch salpetersaure Alkalien zugegen sind, der zur Trockniss gebrachte Rückstand beim Glühen mit kleinen Mengen von festem kohlsauren Ammoniak versetzt werden muß, um die durch Zersetzung der salpetersauren Alkalien entstehenden freien Alkalien in kohlsaurer Salze zu verwandeln. Unterläßt man diese Vorsicht, so wird das Platin des Tiegels sehr angegriffen.

Der geglühte Rückstand wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Basen auf die gewöhnliche Weise von einander getrennt.

Es muß nun noch die Phosphorsäure in dem im Wasser unlöslichen Rückstande bestimmt werden. Dieser enthält außer dem phosphorsauren Quecksilberoxydul salpetersaures Quecksilberoxydul und metallisches Quecksilber. Durch die Behandlung mit Wasser ist aus dem Oxydulsalz eine gewisse Menge von Oxydsalz gebildet worden, das durch sehr langes Auswaschen mit heißem Wasser endlich bloßes Oxyd geben würde.

Durch lange Erfahrung hat sich folgende Methode, die Phosphorsäure in diesem Rückstande zu bestimmen, am zweckmäßigsten bewährt: Das Filtrum mit den Quecksilbersalzen wird gut getrocknet, hierauf letztere vom Filtrum in einen Platintiegel geschüttet, und darin mit einem Ueberschuß von kohlsaurem Natron gemengt. Besser als reines kohlsaures Natron wendet man ein nach gleichen Atomgewichten bereitetes Gemenge von kohlsaurem Kali und kohlsaurem Natron an, bei deren Anwendung man eine geringere Hitze zum Schmelzen der Masse gebraucht. Man macht darauf in dem Gemenge eine Vertiefung, rollt



das Filtrum zu einer kleinen Kugel zusammen, legt dieselbe in die Vertiefung, bedeckt diese mit dem Gemenge und breitet über das Ganze eine Schicht von kohlensaurem Natron. Der Tiegel wird hierauf einige Zeit hindurch, ungefähr eine halbe Stunde, unter einem Rauchfange mäßig erhitzt, doch so, daß er nicht zum Glühen kommt, und der Inhalt nicht schmilzt. Bei dieser Hitze verflüchtigt sich alles metallische Quecksilber, und die Quecksilbersalze mit Ausnahme des phosphorsauren Quecksilberoxyduls. Man giebt hierauf eine starke Hitze, so stark als man durch eine Lampe mit doppeltem Luftzuge und starkem Alkohol erzeugen kann. Das Volumen der Masse hat sich schon bedeutend während des ersten Erhitzens vermindert; man hat deshalb kein Uebersteigen zu befürchten. Die geschmolzene Masse wird mit heißem Wasser behandelt; sie löst sich ganz darin auf, wenn man sorgsam gearbeitet hat, und kein Eisen in der phosphorsauren Verbindung enthalten war. Man übersättigt nun mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt darauf schwefelsaure Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak hinzu, um die Phosphorsäure auf die bekannte Weise zu fällen.

Verfährt man beim Glühen des Gemenges der Quecksilbersalze mit kohlensaurem Natron nicht gerade auf die beschriebene Weise, so kann man oft ein fehlerhaftes Resultat erhalten. Ist nämlich das Filtrum mit dem Inhalte vor der Mengung mit trockenem kohlensaurem Natron nicht vollkommen getrocknet worden, oder hat man gleich Anfangs ein starkes Feuer gegeben, so entsteht ein starkes Schäumen. Während aus dem ganz trocknen Gemenge bei gelinder Erhitzung das salpetersaure Quecksilberoxydul entweicht, ohne auf das kohlensaure Natron zu wirken, findet im feuchten Zustand und beim starken Erhitzen eine Zersetzung unter starkem Schäumen statt. Das entstehende salpetersaure Natron zersetzt sich durch die fernere Hitze, und greift dann den Platintiegel sehr bedeutend an. Es bildet sich Platinoxid, und der Tiegel kann einige Centigramme, oft auch sogar einige Decigramme am Gewicht verlieren,

lieren. Bei der Auflösung in Wasser bleibt ein braunes Pulver zurück, das sich auch in Chlorwasserstoffsäure wenig auflöst. Man wäscht es mit reinem Wasser aus, wenn kein Eisenoxyd in der zu untersuchenden Verbindung gewesen ist.

Glüht man die Quecksilbersalze für sich im Platintiegel, ohne sie mit kohlensaurem Natron zu mengen, so bleibt nach dem Glühen ein Glas von Phosphorsäure zurück, das merkwürdiger Weise immer Quecksilber enthält, wenn man den Tiegel auch einer sehr starken Hitze ausgesetzt hat.

Bei Befolgung dieser Methode muß man darauf achten, besonders folgende Vorsichtsmaßregeln nicht zu versäumen. Man muß zu der salpetersauren Auflösung der phosphorsauren Verbindung so viel metallisches Quecksilber hinzugefügt haben, daß in der abgedampften trocknen Masse noch deutlich eine nicht unbedeutende Menge von Quecksilberkugeln wahrzunehmen ist. Bemerkt man dieselben nicht, so muß man Quecksilber und Wasser zur trocknen Masse setzen, und von Neuem im Wasserbade abdampfen. Zum Abdampfen darf man sich, und dies ist zum Gelingen des Versuchs unbedingt nothwendig, nur des Wasserbades und nie des freien Feuers bedienen. In letzterem Falle hat man die Regulirung der Temperatur nicht vollkommen in seiner Gewalt, und wenn auch selbst kurze Zeit die Wärme nur um etwas höher als die des kochenden Wassers gewesen ist, so kann sich eine gewisse Menge der salpetersauren Basen zersetzt und etwas Salpetersäure verloren haben. Das basische salpetersaure Salz, oder das Oxyd, kann dann bei der Behandlung mit Wasser mit dem phosphorsauren Quecksilberoxydul ungelöst zurückbleiben. Bei der Temperatur des kochenden Wassers zersetzen sich aber die salpetersauren Salze, welche starke Basen enthalten, nicht.

Nach der beschriebenen Methode können alle phosphorsaure Verbindungen vollkommen so zerlegt werden, daß man alle Basen frei von jeder Spur von Phosphorsäure auf der einen Seite erhält, während man andererseits die Phosphorsäure frei von jeder Spur der mit ihr verbunden gewese-

nen Basen gewinnt, was nach keiner andern Methode möglich ist. Alle Basen bilden mit der Salpetersäure auflösliche neutrale Salze, und können daher vollkommen von dem unlöslichen phosphorsauren Quecksilberoxydul durch Wasser geschieden werden.

Nur die ganz schwachen Basen müssen, wenn sie mit Phosphorsäure verbunden sind, einer modificirten Behandlung unterworfen werden. Es sind in dieser Hinsicht besonders nur phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde zu berücksichtigen. Werden die Basen dieser Verbindungen mit Salpetersäure verbunden, so können diese salpetersauren Salze nicht im Wasserbade abgedampft werden, ohne einen Theil ihrer Säure zu verlieren, und zum größten Theile unlöslich im Wasser zu werden.

In der Asche organischer Substanzen findet man sehr häufig Eisen, bis jetzt ist aber merkwürdiger Weise noch nicht, wenigstens nicht mit Sicherheit, Thonerde darin gefunden worden. Die Modification, welche die Methode bei Anwesenheit von Eisen erleiden muß, ist keine bedeutende; bei Gegenwart von Thonerde freilich würde sie bedeutender seyn.

Wenn man die phosphorsauren Verbindungen, in denen Eisen enthalten ist, auf die beschriebene Methode mit Salpetersäure und Quecksilber abgedampft hat, so bleibt bei Behandlung des trocknen Rückstandes mit Wasser der größte Theil des Eisenoxyds ungelöst mit dem phosphorsauren Quecksilberoxydul gemengt, und nur ein kleiner Theil löst sich mit den salpetersauren Basen auf. Man filtrirt und wäscht auf die gewöhnliche Weise aus, bestimmt in der Auflösung das Eisenoxyd mit den andern Basen, und schmelzt das Ungelöste mit kohlensaurem Natron. Bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt Eisenoxyd, das ganz frei von Phosphorsäure ist, ungelöst zurück, während sich die ganze Menge der Phosphorsäure in Verbindung mit Natron auflöst.

Ist das Schmelzen mit kohlensaurem Natron mit den oben beschriebenen Vorsichtsmaßregeln geschehen, so löst

sich das erhaltene Eisenoxyd ohne Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auf, und kann aus der Auflösung durch Ammoniak gefällt werden. Bisweilen aber, wenn man bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron anfangs zu stark erhitzt hat, bleibt ein rothbraunes Pulver ungelöst zurück, das der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure auch nach langer Digestion größtentheils widersteht, und aus Platinoxyd besteht. Ein kleiner Theil ist aber mit dem Eisenoxyd in der Säure aufgelöst worden. Das Eisenoxyd kann aber, ungeachtet der Gegenwart des Platins, doch genau durch Ammoniak gefällt werden, ohne dafs der Niederschlag platinhaltig wird. Man mufs nur zur Fällung eine etwas grofse Menge von Ammoniak anwenden; der Niederschlag ist dann von rein dunkelrothbrauner Farbe und alles Ammoniumplatinchlorid ist im überschüssigen Ammoniak aufgelöst geblieben. Die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, und giebt mit Schwefelammonium einen blutrothen Niederschlag, der in einem grofsen Ueberschufs von Schwefelammonium auflöslich ist.

Bei Gegenwart von phosphorsaurer Thonerde wird aber die Untersuchung verwickelter. Wenn auch durch Salpetersäure und Quecksilber die Phosphorsäure vollkommen abgeschieden werden kann, so wird die salpetersaure Thonerde, wie das salpetersaure Eisenoxyd, durch die Hitze des Wasserbades, nur etwas schwerer als dieses, zersetzt. Als 1,030 Grm. phosphorsaurer Thonerde,  $\text{Al P}$ , auf die beschriebene Weise mit Salpetersäure und Quecksilber behandelt und der trockne Rückstand mit Wasser ausgezogen wurde, lief die Flüssigkeit fortwährend trübe durchs Filtrum, was bei Anwesenheit von Eisenoxyd nicht der Fall ist. Sie wurde deshalb noch einmal filtrirt, und dann in ihr die Menge der Thonerde bestimmt. Es wurden 0,272 Grm. oder nur 26,40 Proc., statt 41,84 Proc. erhalten.

Da die phosphorsaure Thonerde nicht durchs Schmelzen mit kohlensaurem Natron zerlegt werden kann, so mufs man beim Schmelzen Kieselsäure hinzufügen, um die Trennung auf die bekannte Weise zu bewirken.

Aber aufser der phosphorsauren Thonerde können alle andern, wenigstens von den häufiger vorkommenden, phosphorsauren Salze auf die beschriebene Weise so vollständig und so leicht zersetzt werden, wie dies nach keiner andern Methode möglich ist. Ich habe hier keine Beispiele angeführt, um durch sie diese Behauptung zu bekräftigen, aber in den drei Jahren, daß ich diese Methode in mein Laboratorium eingeführt habe, sind nach derselben theils von mir, besonders aber von Hrn. Weber und auch von andern jüngern Chemikern, eine sehr große Menge phosphorsaurer Verbindungen, namentlich die, welche in der Asche organischer Substanzen enthalten sind, mit so günstigem Erfolge untersucht worden, daß durch diese Untersuchungen sich die Methode auf das vollkommenste bewährt hat.

Ich habe auch deshalb nicht fernere Untersuchungen über andere Methoden angestellt, die für die Zerlegung phosphorsaurer Verbindungen vorgeschlagen sind, namentlich über die von Schulze, die Verbindungen der Phosphorsäure mit Eisenoxyd, Thonerde und Bleioxyd von andern phosphorsauren Salzen durch Essigsäure zu trennen, da namentlich diese Methode nur mit Vorsicht angewandt werden muß, und oft zu unrichtigen Resultaten Veranlassung geben kann.

Nachdem diese Abhandlung schon niedergeschrieben war, lernte ich die Abhandlung von Fresenius über einen ähnlichen Gegenstand kennen <sup>1)</sup>. Ich kann deshalb auf keine nähere Beurtheilung seiner Methoden eingehen, bemerke aber, daß seine Erfahrung, das phosphorsaure Eisenoxyd lasse sich nicht vollständig durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzen, im Widerspruch mit der meinigen steht. Nicht nur ältere, sondern auch neuere in meinem Laboratorium angestellte Untersuchungen, so wie auch die in dieser Abhandlung angeführten, haben bewiesen, daß die Zersetzung eine vollkommene sey.

1) Journ. für pract. Chemie, Bd. 45, S. 257.

V. Ueber die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Lithion; von C. Rammelsberg.

Was über die phosphorsauren Salze des Lithions bis jetzt bekannt ist, beschränkt sich (mit Ausnahme des Natron doppelsalzes) auf einige wenige Angaben, und entbehrt aller quantitativen Bestimmungen.

C. Gmelin sagt darüber <sup>1)</sup>: „Die Phosphorsäure bringt in der Auflösung des schwefelsauren Lithions keinen Niederschlag hervor. Wird aber die freie Säure durch Ammoniak gesättigt, so präcipitirt sich phosphorsaures Lithion in Gestalt eines weissen lockeren unauflöslichen Pulvers. In einer sehr verdünnten Auflösung von kohlensaurem Lithion bewirkt Phosphorsäure ebenfalls keinen Niederschlag; beim Erwärmen aber trübt sich unter Entwicklung von Kohlensäure die Flüssigkeit, und es fällt phosphorsaures Lithion nieder. — Es giebt auch ein saures phosphorsaures Lithion; man erhält es durch Auflösung des neutralen Salzes in Phosphorsäure. Bei langsamem Verdunsten erhält man es in durchsichtigen körnigen Krystallen“.

Später <sup>2)</sup> machte derselbe Chemiker die Bemerkung, daß das phosphorsaure Lithion, welches durch Kochen von kohlensaurem Lithion mit Phosphorsäure sich niederschlägt, während die Flüssigkeit noch sauer reagirt, in heissem Wasser doch etwas löslich ist.

Berzelius führt an <sup>3)</sup>, daß beim Vermischen von essigsaurem Lithion und Phosphorsäure sich das Salz nach einiger Zeit fast vollständig niederschlägt. Er bezeichnet es als neutrales,  $\text{Li}^2 \text{P}$ , wahrscheinlich nur vermuthungsweise, da über diese Salze überhaupt keine analytischen Data vorliegen.

1) Gilbert's Annalen, Bd. 62, S. 409.

2) A. a. O. Bd. 64. S. 373.

3) Lehrbuch, 3. Aufl. Bd. IV. S. 191.

Die nachstehend mitgetheilten Resultate meiner Versuche legen dar, daß es bestimmt wenigstens drei verschiedene Phosphate des Lithions von der gewöhnlichen Phosphorsäure giebt (die Pyro- und Metaphosphate behandelt diese Arbeit noch nicht) nämlich  $\text{Li} \ddot{\text{P}}$ ,  $\text{Li}^3 \ddot{\text{P}}$  und das Salz  $\text{Li}^5 \ddot{\text{P}}^2$ , welches als  $\text{Li}^3 \ddot{\text{P}} + \text{Li}^2 \ddot{\text{P}}$  betrachtet werden muß. Das Salz mit 2 At. Basis darzustellen, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen.

### I. Drittelposphorsaures Lithion, $\text{Li}^3 \ddot{\text{P}}$ .

Man erhält es: *a*, wenn man kohlenaures Lithion in überschüssiger Essigsäure auflöst, und phosphorsaures und reines Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzufügt, oder: *b*, wenn man die neutrale Auflösung von einem Lithionsalz, von essigsaurem, schwefelsaurem Lithion, oder Chlorlithium, mit phosphorsaurem Ammoniak vermischt. In beiden Fällen setzt es sich, wenigstens aus mäßig concentrirten Flüssigkeiten, erst nach einiger Zeit in krystallinisch-pulveriger Form ab. Dampft man die Flüssigkeit, aus der es abgeschieden worden, ein, so erhält man noch eine, wiewohl nicht bedeutende, Menge. Ferner bildet es sich: *c*, wenn man frisch gefälltes kohlenaures Lithion mit Wasser erhitzt, und dann Phosphorsäure bis zur sauren Reaction hinzufügt. Es scheidet sich dabei krystallinisch ab. Die Flüssigkeit enthält dann noch  $\text{Li} \ddot{\text{P}}$ , welches beim Abdampfen herauskrystallisirt.

Dieses Salz bildet, wie gesagt, ein krystallinisches weißes Pulver, welches in 833 Th. Wasser von  $15^\circ \text{C}$ . Temperatur löslich ist. Beim Erhitzen verliert es Wasser, schmilzt aber nicht, sintert selbst als Pulver in der Glühhitze kaum merklich zusammen. In Salpetersäure löst es sich leicht auf, schwerer in Essigsäure. Die wässerige oder die neutralisirte saure Auflösung fällt vor und nach dem Glühen Silbersalze rein gelb.

Die Analyse dieses so wie der übrigen Salze geschah im Allgemeinen auf folgende Art. Das lufttrockne Salz



wurde im Luftbade bei bestimmten Temperaturen getrocknet und schliesslich geglüht. Dieser oder ein neuer Theil wurde, je nachdem es erforderlich war, in Wasser oder verdünnter Essigsäure aufgelöst, und nun die Phosphorsäure durch essigsaures Bleioxyd abgeschieden. Diefs geschah entweder einfach dadurch, dafs der Niederschlag des phosphorsauren Bleioxyds nach dem Trocknen bei  $130-150^{\circ}$  dem Gewichte nach bestimmt, hierauf in Salpetersäure aufgelöst, und mit Schwefelsäure und Alkohol auf seinen Bleigehalt untersucht wurde. Oder es wurde die von Heintz <sup>1)</sup> vorgeschlagene Modification angewendet, welche darin besteht, dafs man das unter Zusatz von etwas Salmiak gefällte phosphorsaure Bleioxyd in Salpetersäure auflöst, Schwefelsäure und Alkohol hinzufügt, und die Phosphorsäure aus dem Filtrate durch ein ammoniakalisches Talkerdesalz bestimmt. Diese Bestimmungsweise hat ganz befriedigende Resultate geliefert.

Nachdem die vom phosphorsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit durch Digestion mit kohlen saurem und etwas reinem Ammoniak vom Bleiüberschufs befreit worden, wurde sie eingedampft, und der Rest mit Schwefelsäure behandelt. Nach dem Glühen blieb alsdann schwefelsaures Lithion zurück, welches weder Phosphorsäure noch Blei enthielt.

Kehren wir nach diesen allgemeinen Bemerkungen zu dem Salze  $\text{Li}^3 \ddot{\text{P}}$  zurück.

a. 1,833 Grm. des Niederschlags aus einer sauren Auflösung von essigsaurem Lithion durch Ammoniak und phosphorsaures Ammoniak gaben 6,296 phosphorsaures Bleioxyd, worin sich 5,2255 Bleioxyd, mithin 1,0705 Phosphorsäure befanden; ferner 2,364 schwefelsaures Lithion = 0,62592 Lithion.

b. 1,257 Grm. des aus neutraler Auflösung durch phosphorsaures Ammoniak allein gefällten Salzes gaben 4,405 phosphorsaures Bleioxyd, worin 3,649 Basis, mithin 0,756

1) Poggendorff's Annal. Bd. 72, S. 141.

Phosphorsäure; ferner 1,67 schwefelsaures Lithion = 0,44217 Lithion.

c. 0,543 Grm. Salz, aus kohlensaurem Lithion und Phosphorsäure erhalten, lieferten 0,513 phosphorsaure Talkerde = 0,328 Phosphorsäure, und 0,737 schwefelsaures Lithion = 0,195136 Lithion.

d. 0,723 Grm., aus Chlorlithium und krystallisirtem phosphorsäuren Ammoniak erhalten, verloren bei 200° 0,014 = 1,77 Proc., beim Glühen im Ganzen 0,027 = 3,55 Proc. — 0,935 gaben 1,243 schwefelsaures Lithion = 0,32911 Lithion und 0,902 phosphorsaure Talkerde = 0,577 Phosphorsäure.

e. Aus schwefelsaurem Lithion ebenso bereitet. — 0,84 Grm. verloren bei 200° 0,015 = 1,79 Proc., beim Glühen 0,029 = 3,45 Proc. — Aus 1,734 Grm. wurden 2,312 schwefelsaures Lithion = 0,6164 Lithion erhalten.

100 Theile enthalten folglich:

	a.	Sauerstoff.	b.	Sauerstoff.	c.	Sauerst.
Lithion	34,15	18,93	35,18	19,51	35,94	19,90
Phosphorsäure	58,40	32,72	60,14	33,70	60,42	33,86
Wasser (Verlust)	7,45	6,62	4,68	4,16	3,64	3,23
	100.		100.		100.	

	d.	Sauerstoff.	e.
Lithion	35,17	19,5	35,55
Phosphorsäure	61,68	34,56	
Wasser	3,55	3,15	3,45.
	100,40.		

Oder das wasserfreie Salz besteht aus:

	a.	b.	c.	d.	e.
Lithion	36,90	36,91	37,29	36,47	36,82
Phosphorsäure	63,10	63,09	62,71	63,53	63,18
	100.	100.	100.	100.	100.

Daraus folgt also, dafs das wasserfreie Salz  $\text{Li}^3 \text{P}$  ist, dessen berechnete Zusammensetzung seyn würde:

3 At. Lithion = 540,99 = 37,74

1 „ Phosphorsäure = 892,29 = 62,26

1433,28 100.

Im Wassergehalte herrscht jedoch eine Verschiedenheit, insofern das Salz  $a = \text{Li}^3 \text{P} + \text{H}$ , alle übrigen untersuchten Proben hingegen  $= 2 \text{Li}^3 \text{P} + \text{H}$  sind. Diese Verbindung verliert, wie aus  $d$  und  $e$  folgt, bei  $200^\circ$  die Hälfte ihres Wassergehalts.

Die berechnete Zusammensetzung ist dann für

	<i>a.</i>	<i>b. c. d. e.</i>
Lithion	35,00	36,32
Phosphorsäure	57,72	59,90
Wasser	7,28	3,78
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Der Gehalt des phosphorsauren Bleioxyds in  $a$ . und  $b$ . an Basis betrug 82,84 und 83,0 Proc., entsprechend  $\text{Pb}^3 \text{P}$ .

## II. Verbindung von drittelphosphorsaurem und halb-phosphorsaurem Lithion, $\text{Li}^3 \text{P} + \text{Li}^2 \text{P}$ .

Diese Verbindung erhielt ich, als eine Auflösung von Chlorlithium mit phosphorsaurem und etwas freiem Ammoniak vermischt wurde. Das Ganze trübte sich nach kurzer Zeit, und es setzte sich ein krystallinisches Salz ab, welches kein Ammoniak enthält, und sich mit kaltem Wasser ohne sonderlichen Verlust abspülen läßt <sup>1)</sup>.

1 Th. dieses Salzes löst sich in 200 Th. Wasser von mittlerer Temperatur auf; von verdünnten Säuren wird es dagegen ziemlich leicht aufgelöst. Seine Auflösungen fällen die Silbersalze gelb.

Beim Erhitzen verliert es Wasser und sintert ein wenig zusammen.

- 1) Nach Berzelius soll man auf diese Art ein Ammoniakdoppelsalz erhalten können. — Uebrigens scheint die Bildung des ebenbeschriebenen Salzes von besonderen Umständen abzuhängen, da ich es später auf gleiche Art nicht wieder erhielt, sondern  $\text{Li}^3 \text{P}$  sich statt dessen absetzte.

a. 0,622 Grm. verloren beim Glühen 0,069.

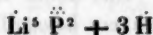
b. 0,996 Grm. wurden in Essigsäure aufgelöst, was selbst in der Wärme etwas schwierig von statten geht. Die verdünnte Lösung, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, gab 3,11 phosphorsaures Bleioxyd, in welchem der Gehalt an Basis = 2,5154, der an Phosphorsäure folglich = 0,5946 gefunden wurde. Das Lithion, in diesem Fall als Carbonat bestimmt, betrug  $0,304952 = 0,77$  kohlsaurem Lithion.

c. 0,61 des geglühten Salzes lieferten 2,018 phosphorsaures Bleioxyd, worin 1,6184 Bleioxyd und 0,3996 Phosphorsäure; ferner 0,77 schwefelsaures Lithion = 0,20387 Lithion.

Hiernach ist die Zusammensetzung des Salzes:

	Wasserhaltig.		Wasserfrei.	
		Sauerstoff.		Sauerstoff.
Lithion	30,62	16,98	33,42	18,53
Phosphorsäure	59,70	33,45	65,51	36,70
Wasser	11,09	9,87	98,93	
	<u>101,41.</u>			

Es ist mithin der Sauerstoff der Säure doppelt so groß, wie der der Basis, und der des Wassers  $\frac{2}{3}$  von dem letzteren, so daß das wasserhaltige durch

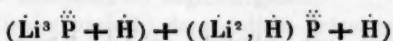


bezeichnet wird. Die Rechnung giebt für beide Fälle:

Lithion	29,82	33,57
Phosphorsäure	59,02	66,43
Wasser	11,16	100.
	<u>100.</u>	

Eine Probe des Salzes wurde einer steigenden Temperatur ausgesetzt, und der Wasserverlust bestimmt. Dabei fand sich, daß derselbe bei  $100^\circ$  7,37 Proc., bei  $200^\circ$  10,3 Proc. betrug, d. h. daß im ersten Fall  $\frac{2}{3}$  oder 2 At. Wasser fortgehen, bei  $200^\circ$  aber  $\frac{5}{6}$  des Ganzen entwichen

sind. Da das Salz ein dreibasisches ist, so muß seine rationale Formel



seyn, und man sieht dann, daß bei 100° das Krystallwasser beider Salze, bei 200° aber die Hälfte des basischen Wassers entweicht, so daß die Hälfte des Halbphosphats in Pyrophosphat verwandelt seyn muß.

Eine Verbindung  $\text{Li}^3 \ddot{\text{P}}^2$  hat an sich wenig Wahrscheinlichkeit, und die eben dargelegten Verhältnisse zeigen deutlich, daß man es hier mit einem Doppelsalze zu thun hat. Verbindungen dieser Art giebt es gewiß noch mehrere, aber nur eine kennt man mit Sicherheit, indem Berzelius gezeigt hat, daß der phosphorsaure Kalk der Knochen, sowie der Niederschlag, der entsteht, wenn man zu  $(\text{Na}^2, \text{H}) \ddot{\text{P}}$  nur so lange Chlorcalcium tröpfelt, als die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt, oder wenn man zu einer mit freiem Ammoniak gemischten Lösung von phosphorsaurem Ammoniak das Kalksalz setzt,  $\text{Ca}^8 \ddot{\text{P}}^3$  ist, d. h.  $2 \text{Ca}^3 \ddot{\text{P}} + \text{Ca}^2 \ddot{\text{P}}$ , worin aber das zweite Glied wahrscheinlich  $(\text{Ca}^2, \text{H}) \ddot{\text{P}}$  ist, was sich leicht ermitteln ließe.

Die aus dem beschriebenen Lithionsalze erhaltenen Bleiniederschläge enthielten 80,2 und 80,88 Proc. Basis, was beweist, daß sie gleichfalls aus  $\text{Pb}^3 \ddot{\text{P}}^2 = \text{Pb}^3 \ddot{\text{P}} + \text{Pb}^2 \ddot{\text{P}}$  bestehen, indem diese Verbindung 80,78 Proc. erfordert. Heintz hat noch vor kurzem gefunden<sup>1)</sup>, daß bei der Fällung von salpetersaurem Bleioxyd durch gewöhnliches phosphorsaures Natron, und umgekehrt, in der Siedhitze Niederschläge entstehen, welche Gemenge aus  $\text{Pb}^3 \ddot{\text{P}}$  und  $(\text{Pb}^2, \text{H}) \ddot{\text{P}}$  sind, und um so mehr von jenem enthalten, je größer der Ueberschuß des phosphorsauren Natrons bei der Fällung war. Daß auch bei Anwendung von essigsaurem Bleioxyd dasselbe der Fall sey, geht schon aus früheren Versuchen von Mitscherlich hervor, und ist von

1) Poggendorff's Annal. Bd. 73, S. 129.

Heintz gleichfalls beobachtet worden, so wie endlich, daß bei einem großen Ueberschuß des Bleisalzes sich nur  $\text{Pb}^3 \ddot{\text{P}}$  bildet.

Wenn nun auch unlösliche amorphe Körper, wie jene Bleiniederschläge, Gemenge von  $\text{R}^3 \ddot{\text{P}}$  und  $(\text{R}^2, \text{H}) \ddot{\text{P}}$  seyn können, so findet dieß doch auf das beschriebene krystallinisch ausgeschiedene Lithionsalz, als eine feste Verbindung, keine Anwendung.

### III. Einfachphosphorsaures Lithion, $\text{Li} \ddot{\text{P}}$ .

Dieses Salz entsteht auf mehrfache Art. 1) Wenn man das Drittel-Phosphat,  $\text{Li}^3 \ddot{\text{P}}$ , in möglichst wenig Salpetersäure auflöst, im Wasserbade verdunstet, in gelinder Hitze die freie Säure vertreibt, den Rest auflöst, und über Schwefelsäure hinstellt. Die Mutterlauge enthält salpetersaures, und Spuren von phosphorsaurem Lithion. 2) Wenn kohlenaures Lithion mit Phosphorsäure bis zur sauren Reaction versetzt und das entstandene Drittelposphat abfiltrirt wird, so krystallisirt aus der sauren Flüssigkeit das einfache gleichfalls. Wahrscheinlich wird eine größere Menge Phosphorsäure nur letzteres bilden. 3) Vermischt man eine neutrale Auflösung von essigsaurem Lithion mit einem Ueberschuß von Phosphorsäure, so schlägt sich nichts nieder. Erst durch Abdampfen über Schwefelsäure, wenn die Flüssigkeit Syrupconsistenz angenommen hat, schießt das Salz in Krystallen an.

Es bildet entweder kleine, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigte, oder unbestimmbare größere durchsichtige Krystalle. In Wasser ist es leicht löslich und schon an feuchter Luft zerfließt es. Von Silbersalzen wird es rein gelb gefällt; Chlorbaryum giebt keinen Niederschlag, der erst auf Zusatz von Ammoniak erfolgt.

Beim Erhitzen bis  $100^\circ$  verliert es nichts; später schmilzt es in seinem Wasser, wird wieder fest, und bildet in der Glühhitze ein auch nach dem Erkalten klar bleibendes Glas, welches an der Luft Feuchtigkeit anzieht. Seine wässrige

sauer reagirende Auflösung giebt mit Silbersalzen einen sich anfangs wiederauflösenden weissen Niederschlag, und wird auch durch Chlorbaryum sogleich gefällt.

a) 1,479 des nach 1) dargestellten Salzes verloren bei 200° 0,153, beim Glühen noch 0,127, zusammen also 0,28. Nach Abscheidung der Säure, deren Bestimmung mißglückte, wurden 0,781 schwefelsaures Lithion = 0,206786 Lithion erhalten.

b) 1,311, auf gleiche Art bereitet, gaben 1,331 phosphorsaure Talkerde = 0,85144 Phosphorsäure, und 0,691 schwefelsaures Lithion = 0,18296 Lithion.

c) 0,294 desselben Materials verloren beim Glühen 0,059.

d) 1,812, nach 2) bereitet, gaben 0,96 schwefelsaures Lithion = 0,2542 Lithion, und 1,888 Talkerdesalz = 1,20775 Phosphorsäure.

e) 1,456, nach 3) bereitet, und zwar vom ersten Anschufs, verloren beim Glühen 0,264.

f) 3,451 desselben Materials gaben 1,715 schwefelsaures Lithion = 0,45408 Lithion, und 3,71 phosphorsaure Talkerde = 2,3733 Phosphorsäure.

g) 1,724, vom zweiten Anschufs, in durchsichtigen Kry- stallen, verloren beim Glühen 0,302 Wasser.

h) 3,153 desselben Materials lieferten 1,617 schwefel- saures Lithion = 0,428134 Lithion und 3,39 phosphorsaure Talkerde = 2,168583 Phosphorsäure.

Oder 100 Th. enthalten hiernach:

	a.	b. c.	d.	e. f.	g. h.
Lithion	13,98	13,96	14,03	13,16	13,58
Phosphorsäure		64,94	66,65	68,77	68,78
Wasser	18,93	20,07		18,13	17,52
		98,97		100,06	99,88.

Hiernach verhält sich der Sauerstoff von Lithion, Was- ser und Säure = 1 : 2 : 5. Das Salz ist also  $\text{Li } \ddot{\text{P}} + 2\text{H}$ , oder, da es den Reactionen zufolge dreibasisch ist,  $(\text{Li}, \text{H}^+) \ddot{\text{P}}$ . Seine berechnete Zusammensetzung würde seyn:



Lithion	13,98
Phosphorsäure	68,70
Wasser	17,32
	<u>100.</u>

Die zuerst analysirten Proben enthielten wahrscheinlich hygroskopisches Wasser.

Den Versuchen in *a.* zufolge verliert dieß Salz bei 200° (nach Abzug des hygroskopischen) 8,74 Proc. Wasser, d. h. die Hälfte. Das Salz ist folglich dann Pyrophosphat, eine Veränderung, welche also hier wie bei dem früher beschriebenen Salze noch unter der Glühhitze erfolgt. Im Glühen wird es zu Metaphosphat. Der durch salpetersaures Silberoxyd in der Auflösung des geschmolzenen Salzes erhaltene Niederschlag wurde untersucht, nachdem er bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt worden. 0,231 gaben 0,177 Chlorsilber = 62 Proc. Silberoxyd, während Ag P 61,9 Proc. bedingt.

---

**VI. Einige Untersuchungen über den Volta'schen Bogen und den Einfluß des Magnetismus auf dieselben Bogen und die Körper, welche unterbrochene elektrische Ströme leiten;  
von Hrn. August de la Rive.**

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus den *Philosophical Transactions* f. 1847, pt. 1.)

---

**D**er Volta'sche Lichtbogen zwischen zwei leitenden Körpern, von denen jeder mit einem der Pole der Säule in Verbindung steht, ist nicht nur eins der glänzendsten Phänomene in der Physik, sondern auch der vielen Beziehungen wegen, unter welchen er betrachtet werden kann, eins der wichtigsten.

Als eine Quelle von Licht befähigt uns dießes Phänomen, wenn es im Vacuum hervorgerufen ist, zu untersuchen, welchen Einfluß dieser besondere Ursprung des angewandten Lichts bei verschiedenen optischen Versuchen habe. Verglichen mit dem Sonnenlicht zeigt das Licht des Volta'schen Bogens sonderbare Verschiedenheiten und Aehnlichkeiten. Finden wir in ihm einerseits die sieben Farbenstrahlen des Spectrums, so sind andererseits die dunklen Striche durch helle ersetzt und letztere anders vertheilt. In diesem Felde der Forschung bleibt noch Viel oder vielmehr Alles zu thun übrig.

Als eine Quelle von Wärme setzt uns der Volta'sche Bogen in Stand, die Schmelzung und Erstarrung selbst der feuerbeständigsten Körper im Vacuo zu studiren, und folglich unter Umständen, die frei sind von der oxydirenden Wirkung und von andern chemischen Einflüssen, welche gewöhnlich mit der Anwendung hoher Temperaturen in der atmosphärischen Luft verknüpft sind. Auch erlaubt er uns zu bestimmen, wie andere Gase und Dämpfe als die zur Zusammensetzung der atmosphärischen Luft gehörigen, bei verschiedener Dichtigkeit, in hoher Temperatur auf Körper einwirken.

Als eine elektro-chemische Kraft kann der Volta'sche Bogen so angewandt werden, daß wir der elektrolysirenden Wirkung des elektrischen Stroms gasige Mittel unterwerfen, die, nach schon gemachten Erfahrungen, der Zersetzung durch diesen Proceß fähig sind.

Als eine mechanische Kraft versetzt der Volta'sche Bogen gewisse Körper, indem er sie in den Zustand großer Zertheilung überführt und ihnen in diesem Zustand eine Tendenz zur Bewegung einprägt, unter die günstigsten Umstände, um ihre Molecular-Constitution und die Beziehungen dieser Constitution zur Elektrizität und zum Magnetismus zu studiren. Der Kampf zwischen Cohäsion und der Expansivkraft des elektrischen Stroms, die Zurückführung der Materie auf den Molecularzustand, sowie die Form und Natur der daraus hervorgehenden Niederschläge sind eben so

viele Erscheinungen, die Licht auf den dunklen Gegenstand der Molecularphysik zu werfen vermögen.

Diese wenigen Bemerkungen werden hinreichen eine Idee zu geben von dem Bereich einer Untersuchung, welche das gesammte Feld der von dem Volta'schen Bogen unter seinen verschiedenen Aspecten dargebotenen Erscheinungen umfaßt, ich aber keinesweges unternommen zu haben behaupte. Ich werde mich für jetzt auf einige wenige Details beschränken, besonders auf solche, die aus der Wirkung des Magnetismus auf den Volta'schen Bogen und auf die Körper, die unterbrochene Ströme leiten, hervorgehen. Ich werde beginnen mit der Beschreibung einiger besonderer Phänomene, die ich beim Studium des Volta'schen Bogens unter verschiedenen Umständen beobachtete, als ich verschiedene Substanzen, sowohl in Luft als im Vacuum, als Elektroden anwandte. Dann werde ich zur Wirkung eines kräftigen Elektromagnets auf diesen Volta'schen Bogen übergehen und endlich damit schliessen, einige merkwürdige Versuche zu beschreiben, die ebenfalls den Einfluß des Magnetismus auf leitende Körper von jeglicher Natur, sobald sie unterbrochene Ströme fortpflanzen, erläutern werden.

#### §. 1. Einige Erscheinungen betreffend den Volta'schen Bogen.

H. Davy war der erste, welcher das Phänomen des Volta'schen Bogens zwischen zwei Kohlenspitzen hervorbrachte. Neuerlich haben Hr. Grove<sup>1)</sup> und Hr. Daniell<sup>2)</sup> die Spitzen verschiedener Metalle mit Erfolg angewandt, und auch ich habe einige i. J. 1841 angestellte Versuche bekannt gemacht<sup>3)</sup>. Späterhin beobachteten die Hrn. Fizeau und Foucault einige Thatsachen derselben Art, bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Intensität

1) *Biblioth. univers. Juin 1840, I. 27. p. 387.* (Ann. Bd. 71, S. 219).

2) *Archiv. de l'Elect. T. I. p. 492.* (Ann. Bd. 60. S. 381.)

3) *Archiv. de l'Elect. T. I. p. 262.* (Ann. Bd. 54. S. 56 und Bd. 60. S. 383.)

tät des bei dem Davy'schen Versuch von der Kohle ausgesandten Lichts <sup>1)</sup>). Die bisher angestellten Untersuchungen haben bereits zu manchen interessanten Resultaten geführt, von denen ich hier die wichtigsten aufzählen werde.

1. Die Hervorbringung des Volta'schen Bogens erfordert eine Säule von größerer Spannung als die der gewöhnlichen Wärme- und elektrochemischen Erscheinungen. Die Nothwendigkeit dieses Umstands beweist, daß die fein zertheilte Materie, welche die beiden Pole verbindet, woraus sie auch bestehen möge, dem Uebergang des elektrischen Stroms einen großen Widerstand entgegensetzt.

2. Der Lichtbogen kann nur entstehen, sobald die Elektroden zuvor mit einander in Contact gesetzt sind, und entweder jede oder wenigstens eine von ihnen an dem Berührungspunkt hinreichend zugespitzt ist, um eine Temperatur-Erhöhung zu erzeugen. Sobald einmal die hohe Temperatur erreicht ist, kann man, durch allmälige und vorsichtige Trennung der Elektroden von einander, den Lichtbogen erhalten, und seine Länge wird nur von der Intensität der Säule abhängen. Daniell entdeckte die wichtige Thatsache, die in einer kürzlich von Breda in den *Comptes rendus* der Pariser Academie veröffentlichten Untersuchung bestätigt worden ist <sup>2)</sup>, daß der Lichtbogen, ohne vorhergehenden Contact zwischen den einander sehr nahe gestellten Elektroden, erzeugt werden kann, wenn man die Entladung einer Leidner Flasche zwischen ihnen überspringen läßt. Diefes rührt davon her, daß die Entladung immer mit einer Ueberführung höchst zertheilte Substanz verknüpft ist, welche die Kette während der zur Bildung des Bogens nothwendigen Zeit schließt.

3. Die ungeheure Temperatur-Erhöhung, welche die Erzeugung des Lichtbogens begleitet, zeigt sich auch in den

1) *Archiv de l'Elect. T. IV. p. 311.* (Ann. Bd. 63. S. 463.) — [Auch die Versuche von Casselmann, Ann. Bd. 63. S. 576, wären hier noch zu nennen. P.]

2) Ann. Bd. 70. S. 326, auch Bd. 60, S. 381.

Poggendorff's Annal. Bd. LXXVI.

Elektroden, besonders in der positiven, die viel stärker erhitzt wird als die negative.

4. Dadurch wird Materie von der positiven Elektrode zu der negativen übergeführt, was sich mit Elektroden aller Arten erweisen läßt, besonders aber mit denen von Holzkohle.

5. Die mannigfachen Erscheinungen beim Volta'schen Bogen werden mehr oder weniger abgeändert durch die Natur der Elektroden und des umgebenden Mediums. So erwähnt Hr. Grove Thatsachen, aus denen hervorgeht, daß zur Entstehung eines sehr hellen und glänzenden Bogens meistens das Daseyn von Sauerstoff nothwendig ist. Aus seinen und anderer Physiker Versuchen erhellt auch, daß wenn zwei Elektroden von verschiedener Substanz angewandt werden, es nicht gleichgültig ist, welche von beiden am positiven Pol befestigt wird.

Ich schreite nun zu meinen eignen Versuchen. Ich begann mit dem Studium eines Lichtbogens, der zwischen einer Platte und einer Spitze von gleichem Material in der Luft und im Vacuo hervorgebracht war. Mittelst einer Mikrometerschraube war ich im Stande die Spitze sehr langsam von der Platte zu entfernen und deren Abstand von derselben mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Die Gränze des Abstandes, jenseits dessen der Lichtbogen zu verschwinden aufhört, ist constant für dieselbe Platte und dieselbe Spitze. Wenn jedoch die Platte mit dem positiven Pol communicirt, ist sie im Allgemeinen doppelt so groß als wenn die Spitze mit demselben Pol verknüpft ist. Im Verhältniß aber die Stärke der Säule größer ist, ist der Unterschied kleiner.

Was die absolute Größe dieses Abstandes betrifft, so ist sie sehr verschieden, abhängig von der Stärke der Säule, von der Natur und dem Molecularzustand der Elektroden, und von der zum Versuch verwandten Zeit. So ist er bei einer Grove'schen Batterie von 50 Paaren, die Platte von 16 Quadratzoll Fläche, zwei bis drei Mal größer als bei einer Säule aus 70 Elementen von 2 oder 3 Quadratzoll.

Bei leicht schmelzenden oder leicht oxydirbaren Metallen, wie Zink oder Eisen, ist er größer als beim Platin oder Silber. Die Dauer des Phänomens influencirt das Resultat, in sofern als die hohe Temperatur der Elektroden dann erlaubt, diese, ohne Unterbrechung des Bogens, weiter aus einander zu ziehen. Dasselbe läßt sich bewerkstelligen, wenn man sie künstlich durch eine Weingeistlampe erhitzt. Aus dem Gesagten ist einleuchtend, daß die Länge des Lichtbogens in Beziehung steht zur größeren oder geringeren Leichtigkeit, mit welcher die Substanz der Elektroden sich zu zertheilen fähig ist, eine Leichtigkeit, die abhängen mag von der Schwächung ihrer Cohäsion durch Temperatur, von ihrer Tendenz zur Oxydation (welche dasselbe bewirkt), von ihrem Molecularzustand und endlich von ihrer eigenthümlichen Natur. Die Kohle verdankt ihrer Molecularbeschaffenheit, welche sie so zerreiblich macht, die Eigenschaft, eine derjenigen Substanzen zu seyn, welche den längsten Lichtbogen liefert.

Die Ablagerung der fortgeführten Substanz bildet auf der Platte, wenn sie negativ und die Spitze positiv ist, eine Art von sehr regelmässigem Ring, dessen Mittelpunkt die Projection der Spitze auf die Platte ist. Diefs findet sowohl bei verticaler als bei horizontaler Lage der Platte statt, und zeigt also deutlich eine bestimmte Richtung in der Fortführung der Substanz von der positiven zur negativen Elektrode. In der Luft und bei metallischen Elektroden besteht der Absatz immer aus dem oxydirten Staub des Metalls der positiven Elektrode.

Ich werde hier einige Einzelheiten anführen. Es wurden eine Platte und eine Spitze von Platin als Elektroden im Vacuo, in Luft und Wasserstoffgas angewandt. Im Vacuo erlangte ich mit einer schon gebrauchten Grove'schen Batterie von 50 Plattenpaaren nur eine sehr schwache Wirkung, besonders wenn die Platte als positive Elektrode diente. Der Bogen zerging schon, wenn die Spitze kaum ein Millimeter von der Platte entfernt worden war, und um ihn herzustellen, war es nöthig, den Contact zwischen

Spitze und Platte zu erneuen; doch mußte eine andere Spitze die Platte berühren, da die zuerst gebrauchte eine solche Veränderung erlitten hatte, daß sie die Wiederbildung des Bogens verhinderte. Dieselbe Wirkung erhält man bei Ausstellung der Versuche in Luft, allein sie verschwindet, wenn die Kraft der Batterie verstärkt wird; dieß rührt wahrscheinlich von einer Erhöhung der Cohäsion her, in Folge der Temperaturzunahme in demjenigen Theil der Platte, welcher als positive Elektrode dient. Außerdem ist der Bogen markirter und länger, wenn der Versuch in Luft angestellt wird, als wenn er im Vacuo geschieht, wenigstens wenn die Batterie schwach ist; denn wenn die Batterie kräftig ist, z. B. aus 50 frisch geladenen Plattenpaaren besteht, schien mir das Gegentheil einzutreten. Ich gewahrte indess keinen großen Unterschied; allein das von mir benutzte Vacuum war auch lange nicht vollkommen, es war das einer Luftpumpe, und schloß also stark verdünnte Luft ein.

Im letzteren Fall, nämlich mit einer Säule aus 50 stark geladenen Plattenpaaren und in höchst verdünnter Luft, bildete sich auf der als positive Elektrode dienenden Platinplatte ein bläulicher, vollkommen runder Fleck, ganz vom Ansehen der Nobilischen Ringe. Derselbe Fleck erschien in atmosphärischer Luft, allein nur von halb so großem Durchmesser und von viel weniger lebhaften Farben. In Wasserstoff entstand kein farbiger Fleck; die Bildung desselben ist also offenbar das Resultat der Oxydation des Platins in hoher Temperatur, wenn es in der gewöhnlichen Atmosphäre, und mehr vielleicht noch, in verdünnter Luft als positive Elektrode wirkt<sup>1)</sup>. Als dieselbe Platte zur

- 1) Diese Erscheinung rührt möglicherweise davon her, daß der Sauerstoff durch den Volta'schen Strom in jenen eigenthümlichen Zustand versetzt worden war, welchen Schönbein zuerst unter dem Namen *Ozon* beschrieb. In diesem Zustand nämlich kann der Sauerstoff auch diejenigen Metalle angreifen, die man für unoxydirbar hält. Hr. Marignac und ich haben gezeigt, daß der Sauerstoff in diesen Zustand versetzt wird, wenn man durch denselben, selbst wenn er sehr trocken ist, eine Reihe elektrischer Entladungen gehen läßt; dieß hat mit dem Phänomen des Volta'schen Bogens große Aehnlichkeit.



negativen Elektrode gemacht war, während die Spitze als positive diente, bekleidete sie sich mit einem weissen runden Fleck, gebildet aus einer ungeheuren Zahl von kleinen Platin-*Platinkörnern*, die eine hohe Temperatur erlitten hatten und an der Fläche haften blieben. Der weisse Fleck war, wie der blaue viel grösser in verdünnter Luft als im Vacuum. Unterhält man den Versuch mit der Platte als negative, und den zugespitzten Stab als positive Elektrode einige Minuten, so wird dieser stark glühend, sein Ende schmilzt und fällt auf die Platte in die Form eines vollkommen runden Kügelchen. Ist dagegen die Platte positiv und die Spitze negativ, so erhitzt sich die letztere weniger und schmilzt nicht; aber die Platte wird, wenn sie nicht sehr dick ist, leicht durchbohrt; und ausserdem, wie leicht zu erachten, dauert im letzteren Fall das Phänomen weit länger. Das Licht ist weniger glänzend, aber begleitet von einem prächtigen blauen Reflexe, welchen man bei Anstellung des Versuchs in einer Glocke sehen kann, die Luft mag verdünnt seyn oder nicht. Diesen blauen Reflex sieht man an der Seite der Glocke und zwar immer bei jeglicher Natur der Elektroden und jeglicher Farbe des Lichts, welches sie in der Mitte der Glocke verbreiten; nur wenn dies centrale Licht sehr glänzend ist, wird er vermöge des Contrastes ein wenig blässer.

Statt der Platinspitze nahm ich eine Spitze von Coaks, behielt aber die Platinplatte bei; als diese positiv und die Spitze negativ war, erhielt ich einen Lichtbogen, der mehr als doppelt so lang war wie der bei der Platinspitze. Statt ein Kegel zu seyn, der seine Grundfläche an der Platte und seinen Scheitel an der Spitze hatte, wie es bei der Platinspitze der Fall war, bestand der Lichtbogen aus einer Menge Lichtbüschel, die von verschiedenen Punkten der Platte aus divergirten und nach verschiedenen Theilen der Coaksspitze zielten. Diese That zeigt klar, welchen keineswegs passiven Einflufs die negative Elektrode ausübt. Fügen wir hinzu, dafs obwohl die Säule genau dieselbe Kraft (*strength*) wie mit der Platinspitze hatte, der Lichtbogen nicht allein länger war bei der Coaksspitze, son-

dern auch an der Platinplatte weit mehr Wärme entwickelt wurde, so daß diese bald schmolz und durchlöchert war <sup>1)</sup>. Machte man die Coaks positiv und das Platin negativ, so war der Bogen kürzer als im vorhergehenden Fall, besonders in der Luft, wo er merklich schwächer als im Vacuum war. Die erzeugte Hitze war indeß noch sehr groß, da die Coaksspitze rasch durch und durch erglühte. Hinzusetzen muß ich noch, daß der Lichtbogen mit der Coaksspitze so glänzend war, daß das vorhin erwähnte blaue Licht gänzlich verschwand; dieß war mit anderartigen Spitzen nicht der Fall.

Mit Beibehaltung der Platinplatte setzte ich eine Zinkspitze ein. Die Erscheinungen waren nun höchst glänzend, aber von kurzer Dauer, da die Spitze hurtig schmolz. In gewöhnlicher Luft lagerte sich weißes Oxyd auf die Platte ab; in höchst verdünnter Luft (im Vacuum der Luftpumpe) dagegen bildete sich ein schwarzer Niederschlag; in beiden Fällen communicirte er mit dem positiven Pol. Als statt der Zinkspitze eine von Eisen genommen wurde, bildete sich gleichfalls in gewöhnlicher Luft ein bräunlich rother Niederschlag von Eisenoxyd und in verdünnter Luft ein Niederschlag von schwarzem Eisenoxyd.

Ich lenke die Aufmerksamkeit auf diese beiden Thatfachen, so wie auf die Oxydation des Platins bei hoher Temperatur in verdünnter Luft. Sie scheinen zu beweisen, daß der Zustand der größeren oder geringeren Dichtigkeit des umgebenden Sauerstoffs einen Einfluß habe auf das Phänomen der Oxydation und die Natur des gebildeten Oxyds.

Nun wurde eine Eisenplatte als positive und eine Spitze von weichem Eisen als negative Elektrode angewandt, sowohl im Vacuum als in der Atmosphäre; dieselben Resultate

1) Dieß ist natürlich so zu verstehen, daß eine und dieselbe Batterie mit der Coaksspitze eine größere Wirkung gab als mit der Platinspitze, nicht aber daß in beiden Fällen die Stromstärke gleich war. Unzweifelhaft würde eine Messung der Stromstärke sogleich gelehrt haben, daß dieselbe bei Anwendung von Coaks viel größer war, in Folge der bessern Leitungsfähigkeit, die dann das Material des Lichtbogens besaß. (P.)

tate ergaben sich mit einer Platte und Spitze von Silber, einer Platte und Spitze von Kupfer und einer Platte und Spitze von Argentan. In allen diesen Versuchen erschien das blaue Licht, und ebenso wurden an allen Platten, wenn sie in verdünnter Luft als positive Elektrode dienten, farbige Ringe gesehen. Die Silber- und Kupferplatten zeigten in diesem Falle sehr entschiedene Vertiefungen, veranlaßt durch den Uebergang von Substanz vom positiven zum negativen Pol. Die Spitzen wurden durch und durch glühend, wenn sie als positive Elektroden dienten, wogegen sie, wenn sie negativ waren, nur an ihren Enden erhitzt wurden. Die Kupferspitze, wenn positiv, wurde an ihrem Ende isolirend, und es war nöthig sie abzureiben, um den Versuch fortzusetzen. Dieß ist wahrscheinlich der Bildung einer dünnen Oxydschicht zuzuschreiben. Die Spitze und Platte von Kupfer gaben einen Bogen von schön grünem Licht, welcher mit dem in diesen wie in andern Versuchen sichtbaren blauen Reflex einen merkwürdigen Contrast bildete. Auch Quecksilber wurde als positive und negative Elektrode angewandt. Sowohl in atmosphärischer Luft als im Vacuum war der Licht-Effect höchst glänzend. Das Quecksilber gerieth in außerordentliche Bewegung, stieg in Form eines Kegels auf, wenn es positiv war, und sank bedeutend unter der positiven Spitze, wenn es negativ war. Die bei diesen Versuchen sich bildende Menge von Quecksilberdampf füllte die Glocke so schnell, dafs es nicht leicht war, die Details zu beobachten.

Ich schliesse diesen Abschnitt mit Angabe einer That-  
sache, die mir wichtig zu seyn scheint; dieß ist der Ein-  
fluß, welchen die Natur der die Elektroden bildenden Me-  
tallspitzen auf die Temperatur ausübt, die sie bei Bildung  
des Volta'schen Bogens erlangen. Sind die beiden Spitzen  
von gleichem Metall, von Platin oder Silber, so wird nur  
die positive ihrer ganzen Länge nach glühend. Ist die Sil-  
berspitze positiv und die Platinspitze negativ, so wird die  
letzte glühend und die erstere viel weniger erhitzt. Nach  
der Bildung des Bogens muß die Kette für geschlossen

erachtet werden, und dann sind es die dem Strom den grössten Widerstand leistenden Theile der Strombahn, welche am heissesten werden. Anfangs ist es die den Bogen selbst bildende Portion, und dann, in dem übrigen Theil der Kette, das Metall, welches am schlechtesten leitet. Wenn aber die Leiter zu beiden Seiten des Bogens von gleichem Materiale sind oder in ihrer Leitungsfähigkeit nur ein kleiner Unterschied besteht, dann ist die Wärme-Entwicklung nicht gleichförmig, wie sie es scheint seyn zu müssen, sondern viel gröfser an der positiven Seite. Diese wichtige Thatsache beweist offenbar, dafs der letztere Theil der Strombahn einer weit energischeren Action zu widerstehen hat als der an der andern Seite, was auch durch die diese Action begleitende moleculare Auflockerung an der positiven Elektrode bestätigt. Diese Verschiedenheit der Erscheinungen an den beiden Elektroden, ungeachtet sie in ganz symmetrische Umstände versetzt sind, verdient in ernsthafte Betrachtung gezogen zu werden, denn sie kann Licht werfen auf die Natur des elektrischen Stroms und auf das Bindungsglied zwischen ihnen und dem Molecularzustand der Körper, in welchen er sich bewegt.

## §. 2. Einflufs des Magnetismus auf den Volta'schen Bogen.

Davy war der erste, welcher beobachtete, dafs ein kräftiger Magnet auf einen Volta'schen Bogen ebenso wirkt wie auf einen beweglichen Leiter, der vom elektrischen Strom durchflossen wird; er zieht ihn an und stöfst ihn ab, und diese Anziehung und Abstofsung äufsert sich durch eine Veränderung in der Gestalt des Bogens. Die Wirkung des Magnets kann sogar, wie ich gefunden, den Bogen durch zu grofse Anziehung oder Abstofsung zerreißen, indem sie die Communication, welche die fortgeführten Theilchen zwischen den Elektroden herstellen, aufhebt.

Die eben erwähnte Wirkung ist nicht die einzige, welche der Magnetismus auf den Volta'schen Bogen ausübt. Ich habe bereits die sonderbare Thatsache angeführt, dafs wenn

zwei Spitzen von weichem Eisen, die sich innerhalb Gewinde von dickem Kupferdraht befinden, als Elektroden angewandt werden, der zwischen denselben sich bildende Bogen in dem Momente verschwindet, als durch den Draht des Gewindes ein starker Strom geleitet wird, und dafs er wieder erscheint, ehe die Spitzen kalt geworden sind, so wie man diesen Strom aufhebt. Sobald die beiden Eisen-spitzen magnetisirt sind, sey es durch eine galvanische Wirkung oder durch einen kräftigen Magnet, kann der Bogen zwischen ihnen nicht eher zu Stande kommen, als bis man sie einander viel weiter nähert, wo dann aber die Erscheinung ein ganz anderes Ansehen hat. Die fortgeführten Theilchen scheinen sich mit Schwierigkeit von der positiven Elektrode abzulösen, und Funken sprühen mit Geräusch in allen Richtungen fort, während es im ersten Fall ein lebhaftes Licht ohne Funken und ohne Geräusch war, begleitet von dem anscheinend mit der grössten Leichtigkeit geschehenden Uebergang einer flüssigen Masse. Es ist in dieser Beziehung für das Resultat des Versuchs von geringem Belang, ob die magnetisirten Eisenstäbe an ihren zugewandten Enden, zwischen welchen der Lichtbogen befindlich ist, gleich- oder ungleichnamige Pole besitzen.

Wenn die positive Eisen-Elektrode stark magnetisirt ist, so bewirkt sie im Moment, wo zwischen ihr und der negativen Elektrode, aus welchem Stoff diese auch bestehe, der Lichtbogen zu Stande kommt, ein sehr starkes Geräusch, ähnlich dem scharfen Zischen, mit welchem der Wasserdampf aus einer Locomotive entweicht. Diefs Geräusch verschwindet gleichzeitig mit der Magnetisirung.

Um diese verschiedenen Erscheinungen besser zu trennen, stellte ich einen Elektromagnet von grofsen Dimensionen und grofser Kraft in solcher Weise auf, dafs ich an jedem seiner Pole oder zwischen beiden verschiedene Metalle als eine der Elektroden der Säule anbringen konnte, während eine Spitze von demselben Metall oder einer andern Substanz als die zweite Elektrode diente. Auch wandte ich zwei Spitzen eines selben Metalls oder verschiedener

Metalle unter gleichen Umständen als Elektroden an. Folgendes sind die erhaltenen Resultate.

Eine Platinplatte wurde auf einen der Pole des Elektromagnets gelegt und eine Spitze desselben Metalls vertical darüber aufgestellt. Die Platte wurde positiv und die Spitze negativ gemacht, und der Volta'sche Bogen zwischen beiden entwickelt. Im Moment wie der Elektromagnet in Thätigkeit gesetzt ward, liefs sich ein scharfes Zischen hören. Um den Bogen zu unterhalten, mußte man die Spitze näher an die Platte bringen, und der blaue kreisrunde Fleck, welcher sich auf der Platinplatte zeigte, war gröfser als wenn man den Versuch ohne Einflufs des Elektromagnets anstellte.

Nun machte man die Platte negativ und die Spitze positiv; dadurch wurde die Erscheinung eine ganz andere. So wie der Elektromagnet geladen war, blieb der Lichtbogen nicht mehr vertical, sondern nahm eine schiefe Richtung an, wie wenn er auswärts, gegen den Rand der Platte, geschoben worden wäre. Unaufhörlich wurde er unterbrochen, jedes Mal begleitet von einem scharfen und plötzlichen Geräusch, ähnlich dem der Entladung einer Leidner Flasche. Die Richtung, in welcher der Lichtbogen fortgeschoben wird, hängt von der Richtung des ihn erzeugenden Stroms ab, so wie auch von der Lage der Platte auf dem einen oder andern der Magnetpole oder zwischen denselben.

Eine Platte und eine Spitze, beide von Silber, Kupfer oder einem andern nicht leicht schmelzbaren Metall zeigen im Allgemeinen dieselben Erscheinungen. Kupfer und noch mehr Silber bieten indess eine merkwürdige Eigenthümlichkeit dar. Platten von diesen beiden Metallen behalten auf ihrer Oberfläche die Eindrücke der Wirkung, welche bei den eben beschriebenen Versuchen stattfinden. Wenn z. B. die Platte positiv ist, zeigt derjenige Theil ihrer Oberfläche, welcher unter der negativen Spitze lag, einen Fleck in Form einer Spirale (*helix*), wie wenn das daselbst geschmolzene Metall eine wirbelnde Bewegung um ein Centrum gemacht hätte zur selben Zeit da es in Form eines Kegels gegen die

Spitze gehoben ward. Ueberdies ist die Spiralcurve durchweg gefranst mit kleinen Verästelungen, genau den Büscheln ähnlich, welche den Uebergang der positiven Elektricität bei einer Leidner Flasche bezeichnen. Ist die Platte negativ und die Spitze positiv, so sind die Spuren ganz anders: ein bloßer Punkt oder vielmehr eine Scheibe von sehr kleinem Durchmesser, aus welchem eine mehr oder weniger gekrümmte Linie hervortritt, gleichsam als Schwanz des Kometen, dessen Kern die Scheibe ist. Die Richtung dieses Schwanzes hängt ab von der Richtung, in welcher der Lichtbogen fortgeschoben worden ist.

Wenn statt Platte und Spitze zwei Spitzen als Elektroden genommen werden, ist begreiflich keine Spur von dieser Erscheinung sichtbar; allein man kann das scharfe Gezisch und die Detonationen erhalten, und die letzteren sind zuweilen so laut, daß sie wie entferntes Musketenfeuer klingen. Dazu muß aber sowohl der Elektromagnet als der den Bogen erzeugende Strom sehr kräftig seyn. Ich hatte bemerkt, daß wenn ich zur positiven Elektrode eine Platinspitze und zur negativen Elektrode eine Kupferspitze nahm, und sie zwischen die beiden Pole des Elektromagneten brachte, die Erzeugung des Volta'schen Bogens zwischen diesen Polen mit einem scharfen Gezisch verbunden war, während im umgekehrten Fall, wenn das Kupfer positiv und das Platin negativ war, die Detonationen entstanden, häufig begleitet mit einem Zerschneiden des Bogens. Bei näherer Untersuchung dieses Phänomens, nahm ich gewahr, daß die eben erwähnte Thatsache davon herrührt, daß das Platin viel schneller als das Kupfer erhitzt wird wenn man beide als Elektroden zur Erzeugung des Volta'schen Bogens anwendet, und ich überzeugte mich, daß es zur Erlangung des Gezisches nöthig sey, daß die positive Elektrode bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt werde; denn ohne diese Bedingung liefs sich nur eine Reihe Detonationen hören. Das Zischen wäre also das Resultat eines leichten und fortwährenden Transports mehr oder weniger flüssiger Materie von der positiven Elektrode aus, während



die Detonationen aus dem Widerstande hervorgingen, den dieselbe Materie, wenn sie noch nicht binlänglich erhitzt ist, der Zertrennung ihrer Theilchen entgegensetzt. Zahlreiche Versuche mit Metallspitzen von gleicher oder verschiedener Natur, wie von Silber, Eisen, Messing und auch Platin und Kupfer, von denen unter denselben Umständen einige eher als die andern erhitzt werden, bestätigten mich vollkommen in dieser Ansicht vom Gegenstande. Um das Zischen hervorzubringen, ist nur nöthig, den Bogen, nachdem einmal die positive Elektrode glühend geworden ist, möglichst sorgfältig in seiner Continuität zu erhalten; während man andererseits, um die Detonationen zu erhalten, eine der Elektroden in die Hand nehmen, und den Bogen häufig unterbrechen und wieder herstellen muß, ohne dabei so lange zu warten, daß die Metallspitzen eine zu hohe Temperatur erlangen.

Es bleibt noch zu erwägen, warum der Einfluß eines kräftigen Magnetismus, wie der eines Elektromagnets, nöthig ist zur Erzeugung dieser Töne, welche bei dem auf gewöhnlicher Weise dargestellten Volta'schen Bogen nicht gehört werden. Diese können nur entstehen aus der Veränderung, welche der Magnet in der Molecular-Constitution der Substanz der Elektrode hervorbringt oder vielmehr in der höchst aufgelockerten Substanz, welche den Volta'schen Bogen bildet. Diese Einwirkung zeigt sich überdiß in der Verkürzung des Bogens und in der merkwürdigen Verschiedenheit seines Ansehens. Es ist daher nicht überraschend, daß er ein Phänomen wie den Ton zu erzeugen vermag, da dieses wesentlich von den Veränderungen im Molecularzustand der Körper abhängt. Diese Ansicht scheint mir besondere Aufmerksamkeit zu verdienen. Die Resultate, zu denen ich bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes gelangt bin, bilden den Gegenstand des folgenden Abschnitts.

§. 3. Einfluss einer permanenten Einwirkung des Magnetismus auf leitende Körper, durch welche unterbrochene elektrische Ströme geführt werden.

Die glänzende Entdeckung der Wirkung des Magnetismus auf einen polarisirten Lichtstrahl, wenn dieser einen durchsichtigen, unter dem Einfluss eines kräftigen Elektromagnets stehenden Körper durchdringt, war kaum von Faraday, ihren berühmten Urheber, veröffentlicht worden, als auch schon die Mehrheit der Physiker darin einen Beweis erblickte, dass der Magnetismus, bei hohem Grade von Intensität, das Vermögen besitze, die Molecular-Constitution aller Körper zu ändern. Demgemäss schrieben sie das von Faraday beobachtete Phänomen nicht der directen Einwirkung des Elektromagnets auf den polarisirten Lichtstrahl zu, sondern der dadurch hervorgerufenen Abänderung in der Molecular-Constitution der vom Strahle durchlaufenen Substanz. Namentlich war ich dieser Meinung, und ich theilte sie Hrn. Faraday mit, der ihrer in seiner Abhandlung erwähnt. Begierig, diese Meinungen auf Thatsachen zu stützen, fragte ich mich, ob es nicht möglich wäre, in dem elektrischen Strom ein Agens zu finden, welches für opake Körper dieselbe Function auszuüben vermöchte, die der polarisirte Strahl für durchsichtige ausübt. In meinem Aufsatz über den Ton, welchen Eisendrähte bei Durchlassung unterbrochener elektrischer Ströme geben, habe ich gesagt, dass sowohl die Art als die Stärke des Tons durch den Molecularzustand des zum Versuch genommenen Drahts auffallend abgeändert werden. Besonders nannte ich den Einfluss des Anlassens, der Spannung und der Temperatur. Ich zeigte, dass ein Eisendraht unter dem Einfluss einer Wirkung, die ihn magnetisch macht, nicht denselben Ton giebt als in seinem natürlichen Zustand. Indem ich endlich den Molecularzustand einiger Metalle, wie Platin und Messing, durch Erhitzung veränderte, gelang es auch mit ihnen, bei Durchlassung eines unterbrochenen Stroms, deutliche, wenngleich schwache Töne zu erhalten.

Vorstehende Betrachtungen bestärkten mich in der Meinung, daß die bei Versuchen mit dem Volta'schen Bogen unter dem Einfluß des Magnetismus erzeugten Töne von einer durch den Magnet bewirkten Molecular-Veränderung herrührten, um so mehr als der Volta'sche Bogen viel eher als das Erzeugniß einer Reihe unterbrochener, einander mit außerordentlicher Rascheit folgender Ströme, denn als das eines vollkommen stetigen Stroms betrachtet werden kann. Demgemäß nahm ich, außer Eisenstäben, Stäbe von andern Metallen, wie Zinn, Zink, Blei, Wismuth etc. Ich stellte sie auf die Pole eines Elektromagnets und ließ den unterbrochenen Strom einer Grove'schen Batterie von 5 bis 10 Paaren durch sie gehen. So lange der Elektromagnet nicht magnetisirt war, gaben sie keinen Ton; so wie er aber wirkte, hörte man deutlich Töne, bestehend aus einer Reihe von Schlägen, die den Unterbrechungen des Stroms entsprachen und den durch ein gezahntes Rad erzeugten Tönen analog waren. Die Stäbe waren 18 Zoll lang und 9 bis 10 Linien im Quadrat. Stäbe von Kupfer, Platin und Silber gaben ähnliche Wirkungen. Ein Eisenstab gab unter dem Einfluß des Magnets keinen lauterer Ton als ohne dessen Einwirkung.

Am merkwürdigsten schien mir, daß Blei, ein so wenig elastischer Körper, unter gleichen Umständen einen eben so kräftigen Ton lieferte wie die übrigen Metalle. Die Lage der Metallstäbe in Bezug auf die Pole des Elektromagnets änderte das Resultat des Versuchs in keiner Weise ab; sie mochten axial, d. h. in Richtung der Pole, oder aequatorial, d. h. quer gegen die Pole, gelegt werden, so blieb doch der Effect derselbe; nur war er schwächer, so wie die Entfernung des Stabes von den Polen wuchs. Um den Ton, wenn er nicht sehr stark war, deutlich zu hören, brauchte man nur den Metallstab durch einen Holzstab mit dem Ohr in Verbindung zu setzen. Auf diese Weise wurde der Ton nicht selten einige Secunden lang gehört, und wenn der Elektromagnet außer Thätigkeit gesetzt ward, vor seinem gänzlichen Verschwinden langsam

abnehmend. Hr. Faraday hat bei der Wirkung durchsichtiger Media auf einen polarisirten Strahl eine ähnliche Thatsache bemerkt, indem diese Wirkung nicht sogleich mit dem Magnetismus des Elektromagnets verschwand. Rührt diese Andauer davon her, daß die Magnetisirung des Elektromagnets nicht plötzlich verschwindet, oder davon, daß die dieser Wirkung ausgesetzte Substanz nicht augenblicklich in ihren ursprünglichen Molecularzustand zurückkehrt? Diese Frage vermag ich nicht zu entscheiden. Ich neige indess mehr zu dieser letzteren Erklärung, da, wie ich sehe, der Effect nicht gleich wahrnehmbar in allen Körpern ist, z. B. merklicher in einem Wismuthstab als in einem Kupferstab.

Es ist überflüssig zu bemerken, daß die Wärmewirkung des Stroms keinen Einfluß auf die Hervorbringung dieses Phänomens haben konnte, da wegen der Dimension der Stäbe im Vergleich zur Stärke des Stroms keine Wärme-Entwicklung stattfinden konnte. Wenn überdies die aus der Erwärmung des Körpers durch den unterbrochenen Strom erfolgende Ausdehnung den Ton erzeugt hätte, so würde ein gleicher Effect erzeugt worden seyn, der Körper mochte unter dem Einfluß des Magnets stehen oder nicht. Diese letzte Bemerkung gilt gleichmäÙig von den folgenden Versuchen, wie von den vorhergehenden.

Die Stärke des Tons scheint viel weniger von der Natur der zum Versuch genommenen Substanz abzuhängen, als von deren Gestalt, Volum und Masse. Röhren von Platin, Kupfer oder Zink geben deutlichere Töne als massive Stäbe von diesen Metallen. Ich wickelte einen Bleidraht schraubenförmig auf einen Holzcyylinder; ich that dasselbe mit einem sehr feinen Platindraht, so wie auch mit Drähten von Kupfer, Zink und Zinn, mit der Vorsorge, die Windungen so weit auseinander zu halten, daß sie isolirt waren. Diese Schraubendrahte gleich Stäben oder Röhren, entweder in Richtung der Pole oder quer darauf gelegt, gaben sehr starke Töne, wenn bei geladenem Elektromagnet, ein unterbrochener Strom durch sie geleitet

wurde. Besonders überraschend war es, den Bleidraht einen so starken Ton geben zu hören. Ein mit Seide besponnener Kupferdraht in mehreren Lagen schraubenförmig übereinander gewickelt, gab ebenfalls einen sehr starken Ton; auch gab er einen, obwohl viel schwächeren, unter der Einwirkung des Elektromagnet.

Es ist fast unnöthig zu bemerken, daß bei allen diesen Versuchen ein gewöhnlicher Magnet eben so wirkt wie ein Elektromagnet. Allein interessanter ist es, den Elektromagnet zu ersetzen durch einen von einem starken continuirlichen Strom durchlaufenen Schraubendraht, in dessen Axe man den Stab, die Röhre oder den aufgewickelten Draht, welcher den unterbrochenen Strom leitet, gelegt hat. Versuche haben mir gezeigt, daß in diesem Falle die Resultate dieselben sind; die Stärke der Töne ist nicht sehr verschieden, besonders wenn Röhren und schraubenförmig aufgewickelte Drähte gebraucht werden.

Wenn zwischen den äußeren Schraubendraht und das der Wirkung unterworfenen Metall eine Röhre von weichem Eisen eingeschoben wird, ist die Wirkung etwas stärker; dagegen wird sie, wenn die Röhre von Kupfer ist, weder verstärkt noch geschwächt; nur hört man in diesem Fall noch einen anderen Ton, der von der Kupferröhre auszugehen scheint. Diese Röhre wird indeß nicht von einem Strom durchlaufen; allein wahrscheinlich wirken auf sie Inductionsströme, welche von den unterbrochenen Strömen, die den in der Axe des Schraubendrahts liegenden Leiter durchlaufen, in ihr erzeugt werden. Ich construirte aus zwei dicken, mit Seide besponnenen Kupferdrähten einen doppelten Schraubendraht, jeden von mehreren Windungen, und den einen über dem andern. Als ich den stetigen Strom durch den äußern Draht gehen ließ und den unterbrochenen durch den innern, hörte ich einen merkwürdig starken Ton. Im umgekehrten Fall entstand ein viel schwächerer Ton. Diese Thatsache hängt offenbar mit der bekannten Eigenschaft der von elektrischen Strömen durchlaufenen Schraubendrähte zusammen, daß sie auswendig fast

kaum

kaum einen magnetischen Einfluß ausüben, inwendig dagegen einen sehr starken.

Metalle und starre Substanzen sind nicht die einzigen Körper, welche die eben beschriebenen Erscheinungen hervorbringen; vielmehr scheinen alle leitenden Körper, was auch ihr Zustand oder ihre Natur seyn möge, dazu geschickt zu seyn. So habe ich sie mit Kohlenstücken aller Arten und Gestalten beobachtet. Auch Quecksilber erzeugt sie in markirter Weise. In eine Glasröhre von 1 Zoll Durchmesser und 10 Zoll Länge schloß ich Quecksilber ein; die Röhre war ganz voll und sorgfältig verschlossen, so daß das Quecksilber sich nicht bewegen konnte. Dennoch wurde ein merkwürdig starker Ton gehört, so wie man mittelst zweier Platindrähte einen unterbrochenen Strom hindurchleitete und den Elektromagnet oder den Schraubendraht wirken liefs. Eben so gab das Quecksilber einen Ton, wenn es, statt in eine Röhre eingeschlossen zu seyn, in einen offenen Trog gegossen war; und überdiß war auf seiner Oberfläche einer Erschütterung oder schwingende Bewegung sichtbar, ganz verschieden von der wirbelnden Bewegung, welche Davy beobachtet hat, und welche stattfindet, wenn es unter dem Einfluß der Pole eines Magnets von einem continuirlichen Strom durchlaufen wird.

In eine Platinschale, die auf einem der Pole eines Elektromagnets stand, wurde successive verdünnte Schwefelsäure und, was selbst besser ist, Salzwasser gegossen. In die Flüssigkeit tauchte man eine Platinspitze, die, nebst der Schale, dazu diente, einen unterbrochenen Strom durch jene zu senden. Wiederum ward ein Ton gehört, doch weniger deutlich, wegen des Geräusches, welches die Gasentwicklung verursachte; dennoch war er so vernehmlich, daß über sein Daseyn kein Zweifel übrig bleiben konnte.

Vielleicht könnte man meinen, es seyen in dem eben beschriebenen Versuch die Töne durch eine mechanische Anziehung oder Abstofsung erzeugt, die der Elektromagnet auf die vom unterbrochenen Strom durchlaufene Substanz ausübte, und daß demgemäfs der Magnetismus keinen gr-

fseren Antheil an dem Phänomen hatte als ein Finger beim Aufdrücken auf eine schwingende Seite. Die blofse Beschreibung der Versuche zeigt, dafs diese Auslegung unzulässig ist. Erstlich ist der Ton bei Drähten in einem Schraubendraht derselbe, die Drähte mögen ausgespannt seyn oder nicht, mögen von Blei, Platin oder Messing seyn. Wie könnte diefs ferner den Ton erklären, der in grofsen Massen, besonders in Flüssigkeiten, wie Quecksilber, entsteht, so wie die Thatsache, dafs die Lage des den unterbrochenen Strom durchlassenden Leiters, in Bezug auf die Pole des Elektromagnets keinen Einfluss auf die Erscheinung ausübt? Dann mufs bemerkt werden, dafs der in Rede stehende Ton kein musikalischer ist, wie der von einer Saite oder Masse, die von einer äufserlich auf die Oberfläche wirkenden Ursache in Schwingung versetzt wird. Es ist eine Reihe von Tönen, die genau den Abwechselungen im Uebergange des Stroms entspricht, wie eine Art von Stofs der Theilchen an einander. Das Phänomen ist also molecular und führt zum Beweise zweier wichtigen Sätze.

1. Der Uebergang des Stroms modificirt, selbst in starren Substanzen, die Anordnung der Theilchen, ein Satz, den ich schon aus den Versuchen meiner frühern Abhandlung über diesen Gegenstand hergeleitet habe.

2. Die Wirkung des Magnetismus, unter welcher Form sie auch ausgeübt werden möge, modificirt ebenfalls die Constitution aller Körper, und diese Modification dauert so lange als die sie erzeugende Ursache, und verschwindet auch mit ihr.

Was mag die Natur dieser beiden Modificationen seyn? Diefs müssen wir zu untersuchen und zu ermitteln uns bemühen. Ich beabsichtige diese Untersuchung und habe in der That schon einige Schritte gethan, von denen zu sprechen jedoch zu voreilig seyn würde. Für jetzt will ich mich auf eine einzige Bemerkung beschränken, die mir nicht uninteressant zu seyn scheint. Es ist die, dafs der Einfluss des Magnetismus auf alle leitenden Körper, so lange er dauert, diesen eine Molecular-Constitution einprägt, die



Aehnlichkeit hat mit der, welche Eisen und im Allgemeinen alle des Magnetismus fähigen Körper von Natur besitzen; denn er entwickelt in ihnen, wenn sie von unterbrochenen Strömen durchlaufen werden, die Eigenschaft Töne zu geben, die identisch sind mit denen, welche Eisen und andere magnetische Körper beim Durchlassen dieser Ströme aussenden, und zwar, ohne dazu die Wirkung eines Magneten zu erfordern.

## VII. Ueber eine bemerkenswerthe Analogie in der Form zwischen gewissen Schwefel- und Sauerstoffsalzen; von Gustav Rose.

(Aus den Monats-Berichten der Königl. Preuss. Akademie d. Wiss zu Berlin aus dem Jahre 1849. S. 13.)

Das Einfach-Schwefelsilber  $\text{AgS}$  und das Halb-Schwefelkupfer  $\text{CuS}$  sind bekanntlich nicht allein isomorph, sondern auch isodimorph. Sie ersetzen sich einander in den Fahlerzen und im Polybasite, wie mein Bruder bewiesen hat, das natürliche  $\text{AgS}$  ist regulär wie das künstliche  $\text{CuS}$ , und das natürliche  $\text{CuS}$  ist 1- und 1-axig und von derselben Form wie der Silberkupferglanz  $\text{CuS} + \text{AgS}$ . Dasselbe Verhältniss wie zwischen  $\text{CuS}$  und  $\text{AgS}$  scheint aber auch zwischen  $\text{CuS}$  und dem dem  $\text{AgS}$  isomorphen Einfach-Schwefelblei  $\text{PbS}$  statt zu finden. Das Weifsgültigerz hat nach der Analyse von Rammelsberg dieselbe Zusammensetzung wie das Fahlerz, nur dafs hier unter den basischen Schwefelmetallen noch  $\text{PbS}$  auftritt, das dann mit den übrigen basischen Schwefelmetallen und also auch mit  $\text{CuS}$  und  $\text{AgS}$  in veränderlichen Verhältnissen darin enthalten ist, und in dem Cuproplumbit ist 1 Atom  $\text{CuS}$  mit 2 Atomen  $\text{PbS}$  verbunden, ohne dafs Form und Spaltbarkeit des Bleiglanzes verändert sind.

Nimmt man nun an, daß CuS ebenso gut PbS wie AgS zu ersetzen im Stande ist, so vereinfacht sich die Formel des Bournonit's, welcher nach der Analyse meines Bruders  $\text{Cu}^3 \text{Sb} + 2 \text{Pb}^3 \text{Sb}$  ist, in  $(\text{Cu} + 2 \text{Pb})^3 \text{Sb}$ . Es bildet nun nicht mehr wie früher ein Doppelsalz, sondern ein einfaches Salz, und erscheint als eine Verbindung von 3 At. Cuproplumbit mit 1 At. Schwefelantimon. Diese Formel stimmt aber in Rücksicht der Atomenzahl mit der des dunklen Rothgültigerzes  $\text{Ag}^3 \text{Sb}$  ganz überein und unterscheidet sich nur dadurch von ihr, daß sie statt 3 Atome Silber 1 Doppelatom Kupfer und 2 Atome Blei enthält. Der Bournonit wäre also rücksichtlich der Zusammensetzung ein Rothgültigerz, bei welchem das Silber durch Blei und Kupfer ersetzt ist.

Die Form des Bournonit's ist freilich von der des Rothgültigerzes ganz verschieden; sie ist 1- und 1-axig, während die des Rothgültigerzes rhomboëdrisch ist. Aber hier tritt der merkwürdige Umstand ein, daß während die Form des Rothgültigerzes, wie bekannt, sehr nahe übereinkommt mit der des Kalkspathes, die des Bournonit's in einem ebenso nahen Verhältniß zum Arragonit steht, so daß also auch durch die Form bewiesen wird, daß Rothgültigerz und Bournonit sich gegeneinander wie zwei heteromorphe Körper, wie Kalkspath und Arragonit verhalten. Diefes Verhältniß, in dem der Bournonit zum Arragonit in Rücksicht der Form steht, ist bisher ganz übersehen worden, und es ist daher nöthig, es noch etwas näher auseinander zu setzen. Ich habe daher in dem Folgenden die dreierlei Prismen, die verticalen, Längs- und Querprismen, welche beim Arragonit, Weifsbleierz und Bournonit beobachtet sind, mit den Winkeln, wie sie in Mohs Mineralogie angeführt sind, nebeneinandergestellt, das mit dem Arragonit isomorphe Weifsbleierz aber noch hinzugefügt, weil bei diesem noch einige Prismen vorkommen, die beim Arragonit nicht beobachtet sind.

	Arragonit.	Weißbleierz.	Bourbonit.
<b>Verticale Prismen.</b>			
$(a : \frac{1}{2}b : \infty c)$		$(130^{\circ} 48')^2)$	$p = 129^{\circ} 9'$
$(a : b : \infty c)$	$M = 116^{\circ} 16'$	$M = 117 \ 13$	$t = 115 \ 16 \ 1)$
$(a : \frac{2}{3}b : \infty c)$		$(95 \ 2)$	$o = 92 \ 52$
$(a : \frac{1}{3}b : \infty c)$		$e = 57 \ 17$	$b^5 = 56 \ 6^3)$
<b>Längsprismen.</b>			
$(\infty a : 2b : c)$	$x = 140^{\circ} 23'$	$s = 140^{\circ} 15'$	
$(\infty a : \frac{1}{2}c)$			$f = 123^{\circ} 51' 4)$
$(\infty a : b : c)$	$k = 108 \ 27$	$P = 108 \ 16$	
$(\infty a : \frac{2}{3}b : c)$	$l = 85 \ 33$		$d = 86 \ 20$
$(\infty a : \frac{1}{3}b : c)$	$i = 69 \ 31$	$u = 69 \ 20$	
$(\infty a : \frac{1}{3}b : c)$	$m = 49 \ 39$	$x = 49 \ 30$	$e = 50 \ 15$
$(\infty a : \frac{1}{3}b : c)$		$z = 38 \ 9$	
$(\infty a : \frac{1}{3}b : c)$	$e = 31 \ 2$		
$(\infty a : \frac{1}{6}b : c)$	$q = 26 \ 3$		
<b>Querprismen.</b>			
$(2a : \infty b : c)$		$y = 118^{\circ} 42'$	
$(\frac{1}{2}a : \infty b : c)$		$(96 \ 44)$	$n = 96^{\circ} 31'$
$(a : \infty b : c)$	$81^{\circ} 33' 1)$	$(80 \ 18)$	

Wenn somit hieraus hervorgeht, daß sich der Bourbonit zum Rothgültigerz verhält, wie der Arragonit zum Kalkspath, so ist damit noch keineswegs gesagt, daß Bourbonit mit Arragonit und Kalkspath mit Rothgültigerz isomorph sind. Dazu ist ihre Zusammensetzung zu verschieden, und ebenso wenig ersetzen sie sich gegenseitig in der Zusammensetzung anderer Substanzen. Auch sind es nicht die ersten Substanzen, die mit dem Kalkspath und Arragonit

1) Dieses Prisma ist bei Mohs ohne Buchstaben angeführt.

2) Die Prismen, zu welchen die eingeklammerten Winkel gehören, sind beim Weißbleierz noch nicht beobachtet.

3)  $b^5$  wird von Phillips angegeben.

4) In Mohs Mineralogie Th. 2, S. 531 ist der Complementswinkel angeführt, und irrthümlich  $54^{\circ} 48'$  statt  $56^{\circ} 9'$  angegeben, welcher letztere nothwendig folgen muß, wenn der Winkel von  $d$  richtig ist. Bei der Gelegenheit mag auch bemerkt werden, daß bei den Winkeln des Rhombenocäters  $y$  der Seitenkantenwinkel irrthümlich zu  $115^{\circ} 2'$  statt zu  $105^{\circ} 2'$  angegeben ist.

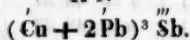
Aehnlichkeit in der Form bei verschiedener Zusammensetzung haben, denn das salpetersaure Natron und das salpetersaure Kali stehen zu diesen in demselben Verhältniss. Das erstere krystallisirt gewöhnlich wie Kalkspath, das letztere wie Arragonit, doch kann dieses auch, wie Frankenheim gezeigt hat, in der Form des Kalkspaths erhalten werden.

Es haben also Substanzen von folgenden verschiedenen Zusammensetzungsformeln die Formen

des Kalkspaths:



des Arragonits:



Die Zahl der Fälle, wo bei verschiedener Atomenzahl eine gleiche Form vorkommt, mehren sich demnach immer mehr und mehr; wenn auch einige unter ihnen die Möglichkeit zeigen, durch Aenderung des Atomengewichts eine gleiche Atomenzahl herzustellen, so scheint die Häufigkeit dieser Fälle zu zeigen, dass sie nicht ein Werk des Zufalls sind, und sie werden uns nöthigen, die Lehre der Isomorphie aus einem höheren Gesichtspunkt zu betrachten, der uns aber jetzt noch ganz verborgen ist.

### VIII. Note über den metallähnlichen Schiller des Hypersthens; von W. Haidinger.

(Aus dem vierten Hefte der Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften mitgetheilt.)

Die Erwerbung eines sehr ausgezeichneten Stückes von dem Hypersthen von Labrador für das k. k. montanistische Museum veranlasste mich kürzlich, die deutlich theilbaren

- 1) Wobei R alle die bekannten mit der Kalkerde isomorphen Basen bedeuten.

Massen desselben in feinen Splittern auf den Pleochroismus zu untersuchen. Es liefs sich allerdings erwarten, dafs er in den Farben nach verschiedenen Richtungen einige Verschiedenheit zeigen würde, weil die durchsichtigen Varietäten von Augit, wo sie sich untersuchen lassen, auch einen, wenn auch geringen Grad dieser Eigenschaft besitzen.

Es seyen die Farbentöne gegen ein rechteckig vierseitiges Prisma orientirt, *P* die Endfläche, *M* die breite schillernde Seitenfläche, *T* die dritte senkrecht auf beiden stehende; ferner sey 1) das untere extraordinäre Bild der dichroskopischen Loupe, beim Durchsehen sowohl durch *M* als durch *T*, 2) sey das obere ordinäre Bild beim Durchsehen durch *M*, 3) das obere ordinäre Bild beim Durchsehen durch *T*, so ist:

1. Hauptaxe.	Grau, zum Theil etwas grünlich,	dunkelster	} Ton.
2. Queraxe	Hyazinthroth	mehr röthlich,	
3. Normale	ins Nelkenbraune	mehr gelblich,	
		mittlerer	
		hellster	

Die rothen und die grauen Töne bilden scharfe Gegensätze. Allerdings sind die Farben sämmtlich sehr dunkel, so dafs das Ganze schwarz erscheint, aber dünne Splitter, besonders wenn man sie von der Sonne beleuchtet, durch die dichroskopische Loupe untersucht, geben doch sehr entscheidende Resultate.

Die überraschende Erscheinung der rothen Durchsichtigkeitsfarben mußte natürlich einladen, die rothe Schillerfarbe in zurückgeworfenem Lichte durch die dichroskopische Loupe näher zu untersuchen. Da erschien denn in der Längsstellung der Krystalle das obere ordinäre Bild röthlich und glänzend, das untere extraordinäre glanzlos und grau; in der Querstellung dagegen war das obere Bild glänzend, die graue Farbe ganz überwältigt, das untere Bild dagegen war roth. Die Modification der Stärke der Polarisation gab die Zurückstrahlung von der Oberfläche, die Farbentöne entstanden durch den Antheil von Licht, welcher durch den Krystallkörper hindurchging, und von Trennungen im Innern zurückgeworfen wurde, und von welchem übereinstimmend mit der oben angezeigten Lage die

rothen in der Richtung der Axe, die grauen senkrecht auf derselben polarisirt sind.

In den mineralogischen Werken findet man verschiedene Farben-Angaben für den Hypersthen, z. B. in Mohs, von Zippe S. 231: „Farbe graulich- und grünlich-schwarz; auf den vollkommenen Theilungsflächen in mehreren Varietäten fast kupferroth“; in Hausmann S. 493: „Tombakbraun mit einem Stich in das Kupferrothe, pechschwarz, graulich-, grünlichschwarz, schwärzlichgrün“. Diese Angaben werden ganz aus dem Bereiche des Ungewöhnlichen gezogen, seitdem das Vorkommen des Pleochroismus nachgewiesen ist. Hier nur ist es möglich, daß ein einziges Individuum je nach der Richtung in welcher es betrachtet wird, zweierlei Farben zeigt, die rothe und die graue. Der scheinbar *metallähnliche* Perlmutterglanz wird gleichfalls auf diejenige Erscheinung zurückgeführt, welche überhaupt Perlmutterglanz hervorbringt, die Zurückstrahlung von aufeinanderliegenden Blättchen.

Wenn man einen feinen Splitter von Hypersthen in verticaler Stellung durch die dichroskopische Loupe betrachtet, so ist das untere extraordinäre Bild, so wie es oben als Farbe der Hauptaxe angegeben wurde, *grau*, höchstens mit einem wenig grünlichen Stich. Das Grau ist sehr dunkel, fast schwarz. Lichtere Töne von Grau kommen in vielen Abänderungen des Augites vor, dem der Hypersthen doch nach den neuesten Forschungen in einer Species angereiht werden muß. Aber das Verhältniß der Farbe wird, wie in so manchen andern Mineralspecies, durch den Oxydationszustand und die Menge der darin enthaltenen Bestandtheile des Eisens und des Mangans hervorgebracht. Die Farbtöne verdienen daher, besonders bei der Beurtheilung der chemischen Analysen, beachtet zu werden. Die neueste Analyse des Hypersthens von Labrador, von Damour (*Annal. des mines.* 4. S. V. 159. Hausmann Handb. 2 Aufl. 493) giebt folgende Bestandtheile:

Kieselsäure . . . . .	51,36
Thonerde . . . . .	0,37
Talkerde . . . . .	21,31
Kalkerde . . . . .	3,09
Eisenoxydul . . . . .	21,27
Manganoxydul . . . . .	1,32
	<hr/> 98,72.

Als Formel erhält man ( $\text{Fe}^3$ ,  $\text{Mg}^3$ ,  $\text{Mn}^3$ ,  $\text{Ca}^3$ ) ( $\text{Si}^2$   $\text{Al}^2$ ). Die rothe Farbe deutet gewiß auf Eisenoxyd, welches, da es in Braun geneigt ist, wohl durch eine Beimischung des violetten Manganoxydes dahin gestimmt seyn kann. Allein das Grau ist eben so wahrscheinlich ein gleichzeitiger Eindruck der Farbentöne von Grün und Violet, nämlich von Eisenoxyd und Manganoxyd, gerade so wie diese beiden Töne in künstlichen Glaserzeugnissen in kleinen Mengen oft einander zu einem scheinbar völlig ungefärbten Totalindruck neutralisiren.

Dafs die Oxydtöne vorzüglich in der Richtung der Axe, die Oxydultöne senkrecht auf derselben polarisirt erscheinen, verdient zwar ebenfalls beachtet zu werden, als eine Erscheinung, die auch an manchen andern Mineralspecies sich wieder findet, theils direkt theils umgekehrt, zum Beispiel an den Chloriten, manchem Turmalin, Quarz u. s. w., aber die dahin gehörigen Beobachtungen sind noch lange nicht hinlänglich durchgeführt, um jetzt schon eine ausführlichere Beleuchtung zu erlauben.

### IX. Ueber die Höhe der Menisken, welche die Oberfläche des Quecksilbers in Glasgefäßen darbietet; von Hrn. T. P. Danger.

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XXIV. p. 501.*)

**P**ersonen, welche sich häufig des Barometers bedienen oder Probegläser und graduirte Röhren zur Bestimmung des Vo-



lums von Flüssigkeiten und Gasen gebrauchen, werden wissen, wie unsicher das Resultat der Beobachtung blofs durch die Krümmung werden kann, welche die Flüssigkeiten besonders in der Nähe der Wandung des Gefäßes annehmen.

Wäre diese Krümmung, dieser Meniskus, ein Stück einer Kugelfläche, so würde sich der Werth desselben durch Rechnung sicher finden lassen; aber die Berechnung der Menisken nach dieser Hypothese entfernt sich zu sehr von den Angaben der Erfahrung, als dafs man davon Gebrauch machen könnte. Indefs ist der Werth des Meniskus von höchster Wichtigkeit für die experimentellen Wissenschaften, denn mit Schärfe festgesetzt, verleiht derselbe den Untersuchungen eine Genauigkeit, die der der Waage vergleichbar ist; allein um dahin zu gelangen, sind gewisse Bedingungen nothwendig, unter welchen die, Instrumente von zuverlässiger Graduirung zu haben, die erste ist.

Eben zu dem Zweck, die Graduirung der getheilten Glas-Instrumente zu vervollkommen, habe ich eine Reihe von Versuchen unternommen, um die Höhe des Meniskus der Quecksilberfläche in Glasgefäfsen direkt zu bestimmen.

Wenn man in eine aufrecht gehaltene und zum Theil mit Quecksilber gefüllte Glasröhre einen sehr genau schließenden Stempel schiebt, so bestimmt die Basis desselben die Höhe des flüssigen Cylinders und die in Contact stehenden Flächen bilden eine Ebene, die man durch einen kreisrunden Strich, auf der Röhre selbst, leicht bezeichnen kann. Zieht man den Stempel in die Höhe, so nimmt die Oberfläche des Meniskus sogleich die Form einer sphäroidalen Kuppe an; die Mitte hebt sich über den kreisrunden Strich, während die Punkte der Berührung des Quecksilbers mit dem Glase unter denselben sinken. Daraus denn die Idee, die Menisken zwischen zwei Ebenen zu begreifen, von denen die eine den Scheitel der Curve tangirt und die andere durch die Berührungspunkte des Glases und Quecksilbers geht. Die Lage jeder dieser Ebenen läfst sich unmittelbar beobachten, aber keine derselben mißt die wahre Höhe des flüssigen Cylinders, weil diese Höhe bestimmt

wird durch die intermediäre Ebene, welche wir auf der Röhre durch den ringförmigen Strich angegeben haben.

Bei einem Meniskus hat man also drei Ebenen zu betrachten. Zwei derselben begränzen ihn, die eine tangirend am Scheitel, die andere unten an der Contactfläche; und was die dritte betrifft, die Niveau-Ebene (*plan d'affleurement*), so theilt sie den Meniskus in zwei ungleiche Theile, mißt aber genau die Höhe des flüssigen Cylinders, d. h. die Lage, welche von den Theilstrichen genau graduirter Instrumente angegeben seyn muß.

Die Anwendung cylindrischer Röhren und darin passender Stempel mit vollkommen ebenen Grundflächen hat in der Praxis mehre Unbequemlichkeiten, die ich vermeiden mußte. Drückt man aber eine Glasplatte auf die abgeschliffenen Ränder einer Röhre voll Quecksilber, so daß der Ueberschuß des letzteren abläuft, so bilden die Glasplatte, das Quecksilber und die Röhrenwand eine gemeinschaftliche Coïncidenz-Ebene, die Niveau-Ebene. Hebt man die Platte ab, ohne Quecksilber zu verschütten, so nimmt dieses sogleich die Form einer sphäroidalen Kuppe an, deren Scheitel über, und deren Berührungspunkte am Glase unter der Niveau-Ebene liegen. Der Vorgang ist derselbe wie bei Anwendung eines Stempels, so daß in beiden Fällen die respectiven Abstände der verschiedenen Ebenen des Meniskus absolut gleich sind für Röhren von gleichem Durchmesser und bei gleicher Temperatur.

Nachdem dieses wohl festgestellt war, konnte ich die Glasplatte statt des Stempels nehmen, ohne die Werthe meiner Resultate zu ändern.

Ich bediente mich einer Reihe vollkommen cylindrischer Gefäße, deren Durchmesser je um einen Millimeter verschieden waren, und deren Ränder sorgfältig winkelrecht gegen die Axe des Cylinders abgeschliffen waren. Von seiner Mündung an bis zur Basis war jeder auf seiner Außenfläche mit acht geraden, unter sich und mit der Axe parallelen und gleichabständigen Strichen versehen; sie theilten folglich die Cylinderfläche in acht gleiche Theile. Diese

Linien sind nothwendig, um die Höhe jeder Ebene genauer zu bestimmen, indem man die Beobachtungen an acht verschiedenen Stellen macht. Ohne diese Vorsicht ist es schwierig, genau vergleichbare Zahlen zu erhalten. Den Querschnitt jedes Gefäßes in einer horizontalen Ebene zu befestigen, die letzten Contactpunkte zwischen dem Quecksilber und dem Glase immer eine kreisrunde Linie von großer Schärfe bilden zu lassen, die Schwankungen des Systems zu verhindern, die Gleichheit der Temperatur während der Dauer der Versuche zu erhalten u. s. w. sind bei Anstellung mikrometrischer Messungen so große Schwierigkeiten, daß es dringend ist, keine der Bürgschaften zu vernachlässigen, die den Erfolg zu sichern vermögen.

Jede Zahl wurde mehrmals geprüft und jedes Mal durch acht Beobachtungen, in den acht Richtungen, die durch die auf der Röhrenwand gezogenen Graden angegeben waren. Ungeachtet dieser großen Zahl von Beobachtungen gingen die äußersten Unterschiede nie über  $0^{\text{mm}}.02$ . Diese äußersten Unterschiede, die hauptsächlich auf die Contact-Ebene fallen, rühren von der Adhärenz des Quecksilbers zur Glaswand her, einer Adhärenz, vermöge welcher das Quecksilber der Wirkung einer schwachen Kraft nicht nachgiebt, wenigstens wenn man sie nicht durch Ersitterungen, mittelst eines über gewisse Theile des Systems geführten Violinbogens, unterstützt. Man kann also die in der Tafel angegebenen Zahlen als Ausdruck der Wahrheit ansehen. Die Fehler, welche ich etwa beging, bleiben weit unter den für die Anwendung nützlichen Decimalen.

Um die Höhe der Menisken zu messen, bediente ich mich eines Fernrohrs und einer Mikrometerschraube mit einem Zeiger, dessen Ende einen getheilten Kreis durchläuft, der für jede Abtheilung  $0,00285$  Millimeter angiebt. Alle meine Beobachtungen, wurden bei  $15^{\circ}$  C. Temperatur angestellt.

Innerer Durchmesser der Röhren.	Pfeil des		Ganze Höhe des Meniskus.
	über	unter	
mm.	mm.	mm.	mm.
1	0,178	0,143	0,321
2	0,310	0,261	0,571
3	0,410	0,369	0,779
4	0,486	0,467	0,953
5	0,544	0,558	1,102
6	0,584	0,643	1,218
7	0,610	0,710	1,320
8	0,630	0,782	1,412
9	0,639	0,844	1,483
10	0,643	0,900	1,543
11	0,643	0,946	1,589
12	0,637	0,988	1,625
13	0,627	1,024	1,651
14	0,610	1,056	1,666
15	0,591	1,086	1,677
16	0,570	1,110	1,680
17	0,550	1,134	1,684
18	0,530	1,157	1,687
19	0,511	1,177	1,688
20	0,495	1,190	1,685
21	0,469	1,207	1,676
22	0,455	1,224	1,679
23	0,450	1,237	1,687
24	0,436	1,252	1,688
25	0,421	1,264	1,685
26	0,408	1,278	1,686
27	0,394	1,290	1,684
28	0,380	1,302	1,682
29	0,366	1,314	1,680
30	0,355	1,325	1,670
31	0,343	1,335	1,678
32	0,330	1,349	1,679
33	0,320	1,356	1,676
34	0,308	1,367	1,675
35	0,297	1,375	1,676
36	0,287	1,384	1,671
37	0,276	1,385	1,661
38	0,265	1,400	1,665
39	0,256	1,407	1,663
40	0,248	1,415	1,663
41	0,240	1,422	1,662
42	0,230	1,430	1,660
43	0,221	1,436	1,657
44	0,215	1,444	1,659
45	0,208	1,450	1,658
46	0,202	1,457	1,659

Innerer Durchmesser für Röhren.	Pfeil des		Ganze Höhe des Meniskus.
	über der Niveau-Ebene Theils vom	unter liegenden Meniskus.	
mm.	mm.	mm.	mm.
47	0,197	1,462	1,659
48	0,193	1,469	1,662
49	0,190	1,476	1,666
50	0,187	1,480	1,667
51	0,184	1,488	1,672
52	0,180	1,495	1,675
53	0,180	1,500	1,680
54	0,180	1,505	1,685
55	0,180	1,511	1,691
56	0,180	1,519	1,699
57	0,179	1,523	1,702
58	0,179	1,528	1,707
59	0,179	1,534	1,713
60	0,178	1,540	1,718

### X. Ueber die Kenntnifs der alten Aegypter vom Magnetismus.

(Aus einem Schreiben des Hrn. Duteil an Hrn. Alexander von Humboldt.)

Paris den 3. Febr. 1849.

Als ich die verschiedenen Gegenstände des meiner Obhut anvertrauten Aegyptischen Museums im Louvre inventarirte und die *mystischen Augen*, Symbole des sehenden und hörenden Gottes, mineralogisch ordnete, gelang es mir, mit Hülfe des Hrn. Saemann, dreizehn solcher aus einer eisenhaltigen Substanz verfertigten Augen aufzufinden, unter welchen fünf noch eine magnetische Polarität besitzen.

Die mineralogischen Charaktere dieser fünf mystischen Augen sind folgende:

No. des Katalogs.	Farbe.	Dichtigkeit.	Muthmaßliche Natur des Eisens.	Magnetischer Zustand.
111	Gleichförmiges Braun	3,82	Eisenglanz	Stark
88	do. do.	3,82	do.	Mäßig
93	Geflecktes Braun	3,77	do.	Mäßig
70	Schwarz	4,38	Oxydulirt	Schwach
75	Sehr schwarz, metallisch-glänzend	4,98	do.	Schwach

Horizontal gelegt richten alle diese mystischen Augen den Vordertheil gen Norden, dabei mehr oder weniger gegen den Sperberbart geneigt. Allein in eine verticale Ebene gebracht, wie man es übrigens am Gehäuse (*Bari*) des Sarges vom Pétéménon sieht (*Cailliaud voyage à Méroë, Atlas planche 68*), und aufgehängt an einem Coconfaden, dreht sich der Winkel des mystischen Auges gegen die Region des magnetischen Nordens, mehr oder weniger davon abweichend, wie folgt:

No.	Geogr. Nord.
111	25° O.
88	75 W.
93	30 O.
70	5 O.
75	10 W.

Die Richtungen der beiden ersten, No. 111 und 88, sind instabil und zweifelhaft, was davon herrührt, daß die magnetische Linie darin fast transversal gegen den Stein ist, während sie bei den drei übrigen, deren Lage fest und sicher ist, im Sinne der Seiten liegt. Der Arbeiter, welcher No. 111 und 88 schloß, mußte also wohl bei der Prüfung wahrgenommen haben, daß diese mystischen Augen für die magnetische Richtung unanwendbar waren, und in der That hat er sie nicht vollendet; denn diese beiden Augen haben nicht ihren durchbohrten Ring (*belière*) und sie mußten deshalb unter die Ausschufs-Amulette versetzt werden.

In meinem Bericht an die Akademie der Wissenschaften habe ich geglaubt den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs wenn auch die alten Aegypter nicht die Magnetnadel kannten, sie doch wenigstens Kenntnifs von der Richtung der Magnetpole hatten, und dafs ihre Priester diese Kenntnifs benutzten, um Amulette in Form von mystischen Augen zu verfertigen, die in beweglicher Lage (*dans leur position naturelle*) dem Einflufs des Erdmagnetismus ausgesetzt, ihre Ebene in die Süd-Nord-Linie stellten und somit die Seite, auf welcher das mystische Auge gravirt war, immer gen Osten richteten, d. h. nach der Region des astrologischen Paradieses.

Ich wage in Betreff des Ursprungs der Bussole noch die Muthmafsung hinzuzufügen, dafs derselbe bis in die Zeiten der Kreuzzüge zurückzugehen scheint, und da die *Lilie*, welche wir auf der Stirn der Sphinx wiederfinden, und welche nichts anders ist als eine Lotusknospe mit zwei aufbrechenden Blumenblättern, aus der Regierung Ludwig des Jüngern her stammt, so könnte die Einführung der Bussole in den Occident sich wohl von derselben Zeit her schreiben <sup>1</sup>).

- 1) Ludwig VII, des Jüngeren, Kreuzzug fällt ins Jahr 1147; sonst ist das älteste Document, welches im christlichen Europa vom Gebrauch der Magnetnadel, freilich als von einem ganz bekannten Gegenstande, redet, das politisch-satyrische Gedicht „*La Bible*“ des Guyot de Provins von 1190 (Humboldt, Kosmos, II. 294 und J. Klaproth, *Lettre à M. le Baron A. de Humboldt sur l'Invention de la Boussole* p. 40.). (P.)